

Thiago de Lourenço e Vasconcelos

*Filmes Cintiladores Baseados em
Oxissulfeto de Gadolínio*

Belo Horizonte

Fevereiro de 2011

Thiago de Lourenço e Vasconcelos

*Filmes Cintiladores Baseados em
Oxissulfeto de Gadolínio*

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE
FEDERAL DE MINAS GERAIS, como re-
quisito parcial para a obtenção do grau de
MESTRE EM FÍSICA.

Orientador:
Wagner Nunes Rodrigues

Belo Horizonte
Fevereiro de 2011

Agradecimentos

Em especial, agradeço ao Wagner por sua dedicada orientação, visando sempre a minha formação acima de tudo, assim como faz um pai.

Aos meus pais, pela minha formação humana e intelectual, feita com muito amor e carinho.

À Ana, por todo o amor, paciência e companheirismo, e por tornar essa caminhada mais feliz.

Aos meus irmãos, Bruno e Paula, e minha sobrinha Sofia que já contagia a casa de alegria.

À minha família, pelo apoio e carinho.

A todos os meus amigos. Em especial ao Rapaiz, Mangos, Kiko, Zu e Batata.

Aos companheiros de Mineirão: meu pai, Ana, Clyffe, Aline e Marco.

Aos amigos do Carita. Em especial ao Lucas, Tony, Patty e Ju.

Agradeço ao Carlimar e à DSD, pelo fornecimento do material imprescindível na produção desta dissertação.

Ao Luiz Fernando e à Invent Vision, pelas câmeras e o apoio técnico.

Àqueles que colaboraram no Laboratório de Nanomateriais, no Centro de Microscopia, no MBE, no Laboratório de Ressonância Magnética, na Sala Limpa e na Oficina da Física. Em especial, agradeço ao Carlos Basílio, Nivaldo, Alexandre, e ao Marcos, por terem me acolhido no Laboratório de Cristalografia.

Aos meus colegas de trabalho: Bárbara, Fernando, Mangos, Renato e Suzana.

À Shirley, à Clarice e a todos da biblioteca e secretaria da física.

A todos os professores do Departamento.

À FAPEMIG pela bolsa concedida, e à FINEP pela fomento do projeto.

Resumo

Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre a influência da espessura de filmes cintiladores na intensidade de luz produzida por ele, tendo como motivação a otimização das propriedades desses filmes para aplicação em sistemas de imageamento de raios X na área médica. Para tanto, foram preparados filmes baseados em Gd_2O_2S pelo método de sedimentação e conformação mecânica. A caracterização da morfologia dos grãos e da espessura dos filmes produzidos com esses foi feita utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica, respectivamente. As intensidades de luz produzidas, relativas a um filme comercial, foram medidas para cada filme produzido utilizando uma montagem onde os raios X são convertidos em luz visível, pelo filme cintilador, que por sua vez, é projetada em um sensor CMOS por meio de lentes ópticas. Um modelo teórico simples que relaciona a intensidade de luz produzida pelo filme e sua espessura foi gerado, e comparado com os dados experimentais. Desse estudo, são apresentados parâmetros estruturais que otimizam a eficiência de filmes cintiladores. Este trabalho também aponta outras modificações na preparação de filmes espessos que devem favorecer o aumento da luz produzida, bem como da qualidade de imagem gerada pelo sistema.

Palavras-chave: cintilador, fósforo, filme espesso, imageamento de raios X

Abstract

In this work, Gd_2O_2S based scintillators thick films were prepared using sedimentation and mechanical compression methods. The films produced were characterized using SEM and optical microscope. The light yield of each film was measured in a setup similar to the x-ray imaging system. In this system, x-ray is converted in light by a scintillator film. The light is converged into a CMOS sensor. A comparison between the experimental data and a simple theoretical model was performed. As a result, some modifications of the film preparation method and structural parameters were described. Using the optimized parameters for the scintillator film, enhanced light yield is observed.

Keywords: scintillator, phosphor, thick film, x-ray imaging

Lista de Figuras

1	Reflexão e transmissão de um feixe de luz com incidência oblíqua.	p. 20
2	Espectro de extinção e absorção para esferas de MgO de diferentes diâmetros.	p. 22
3	Eficiência de extinção para gotículas de água em ar de três diferentes raios.	p. 23
4	Ilustração de um diagrama de energia para o estado fundamental e o primeiro estado excitado de uma molécula diatômica.	p. 25
5	Diagrama configuracional para o estado fundamental e o primeiro estado excitado de uma molécula.	p. 27
6	Diagrama de níveis de energia de alguns íons de terra rara em matriz de óxido.	p. 31
7	Espectros de excitação e emissão de vários íons trivalentes de terras raras dopando Y_2O_3	p. 33
8	Transferência de energia entre centros luminescentes diferentes.	p. 34
9	Ilustração esquemática de um tubo de raios X.	p. 37
10	Processo de <i>bremstrahlung</i> responsável pela produção do espectro de raios X contínuo	p. 37
11	espectro de raio X emitido de um alvo de tungstênio.	p. 38
12	Níveis de energia de raio X para o átomo de urânio e suas transições permitidas.	p. 39
13	Diagrama representativo do coeficiente de absorção foto eletrônico em função do comprimento de onda do raio X absorvido.	p. 42
14	Esquema de sistemas de imageamento de raios X.	p. 45
15	Sistema de imageamento escolhido: radiografia direta com conversão indireta.	p. 46
16	Resposta espectral do sensor CMOS 9121.	p. 50

17	Desenho ilustrativo da estrutura cristalina do Gd_2O_2S (91111-ICSD).	p. 54
18	Estado de energia fundamental $4f$ e dos primeiros estados excitados dos íons Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} em Gd_2O_2S	p. 56
19	Espectro emissão óptica do $Gd_2O_2S : Eu^{3+}$ sob excitação de raios X.	p. 57
20	Ilustração esquemática da conversão raios X \rightarrow luz visível feita por um filme cintilador composto de três filmes finos.	p. 59
21	Relação entre a intensidade de luz produzida por um filme fino cintilador e a intensidade de raios X incidente, para duas tensões de aceleração.	p. 61
22	Curvas de intensidade de luz produzida por um filme cintilador para diferentes valores de α e μ	p. 65
23	Processamento da micrografia do pó comercial para análise de tamanho de grãos.	p. 68
24	Micrografia do $Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -fino e $Gd_2O_2S : Eu$ -grande.	p. 69
25	Difratogramas das amostras comerciais.	p. 69
26	Ilustração esquemática do processo de produção de filme espesso cintilador pelo método de sedimentação.	p. 71
27	Ilustração esquemática da preparação do substrato usando papel <i>Contact</i> e do processo de retirada do filme, produzido pelo método de sedimentação, do fundo do recipiente.	p. 71
28	Fotografia de alguns filmes produzidos pelo método de sedimentação.	p. 73
29	Ilustração esquemática para o procedimento de corte de uma tira do filme cintilador sobre placa de vidro.	p. 74
30	Ilustração de medida de espessura do filme cintilador produzido.	p. 74
31	Gráficos da densidade superficial em função da espessura medida de filmes de quatro materiais diferentes	p. 75
32	Densidade de cada filme em função de sua espessura.	p. 75
33	Análise de microsonda do filme cintilador comercial usado como referência.	p. 76
34	Micrografia do filme cintilador comercial usado como referência.	p. 77

35	Ilustração da montagem de medida de intensidade relativa de luz produzida por um filme cintilador.	p. 78
36	Fotografias do banco óptico fabricado com quatro cavaletes de altura regulável e da montagem dentro da caixa de ferro de proteção radiológica.	p. 78
37	Comparação entre as curvas de intensidade relativa em função da espessura dos filmes produzidos com quatro materiais cintiladores diferentes, sob raios X de duas tensões de aceleração distintas.	p. 80
38	Comparação entre as curvas de intensidade relativa sob duas energias de raios X distintas, para o filme feito com $Gd_2O_2S : Eu$ -grande e $Gd_2O_2S : Eu$ -médio.	p. 81
39	Comparação entre as curvas de intensidade relativa sob duas energias de raios X distintas, para o filme feito com $Gd_2O_2S : Eu$ -pequeno e $Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -pequeno.	p. 82
40	Coefficiente de absorção de massa do oxissulfeto de gadolínio.	p. 85
41	Ajuste do modelo de Cauchy nos dados experimentais.	p. 86
42	Dispersão de n e κ do silicato de potássio puro.	p. 86
43	Micrografia do material do filme produzido com $Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -pequeno por sedimentação.	p. 87
44	Ilustração do método de preparação de filme cintilador por conformação mecânica.	p. 88
45	Ilustração esquemática da diminuição da modulação	p. 90
46	Exemplo de um alvo para medição de MTF e de curvas típicas de MTF.	p. 91
47	Ilustração esquemática da montagem para medida de MTF de um filme cintilador.	p. 91
48	Relação entre a intensidade de luz produzida e a resolução espacial para uma série de filmes cintiladores comerciais.	p. 92
49	<i>Layout</i> do phantom que seria produzido	p. 92
50	Radiografias de uma calculadora, de uma caneta tinteira, de uma grade metálica de furos de 1 mm, e de um pé de frango. Todas foram feitas com filmes cintiladores produzidos por sedimentação.	p. 94

51 Radiografias de uma asa de frango e de um bico de frango. As duas radiografias foram feitas com filmes cintiladores produzidos por sedimentação. p. 95

Lista de Tabelas

1	Configuração eletrônica dos íons trivalentes de terras raras no estado fundamental.	p. 29
2	Emissão da série K para o alvo de prata em comprimento de onda e energia, e suas respectivas intensidades relativas à intensidade da emissão $K\alpha_1$ quando a tensão aplicada no tubo é de 41,0 kV.	p. 40
3	Lista dos quatro materiais com maiores valores de eficiência luminescente efetiva.	p. 52
4	Medidas de algumas das principais propriedades de alguns materiais cintiladores.	p. 53
5	Valores relativos da intensidade de luz produzida máxima I_{max} , da intensidade de luz produzida na espessura ótima da referência $I(l_c)$, e da espessura ótima l_c para diferentes valores de (α) e de (μ) aplicados à equação 5.4.	p. 63
6	Lista dos materiais cintiladores comerciais adquiridos.	p. 67
7	Análise da morfologia e diâmetro dos grãos do material comercial.	p. 68
8	Densidade dos filmes depositados pelo método de sedimentação.	p. 76
9	Conjuntos de parâmetros operacionais da câmera que foram ajustados e mantidos em todas as imagens.	p. 78
10	Coefficientes de atenuação linear (α), de absorção linear total (μ) e a constante (A), que ajustam a curva de intensidade relativa em função da espessura do filme, e a espessura ótima (t_c), para duas tensões aplicadas no tubo de raios X.	p. 83
11	Valores da parte real (n) e imaginária (κ) do índice de refração de filmes de silicato de potássio com concentrações diferentes concentrações de cloreto de bário.	p. 86

Sumário

1	Introdução	p. 13
1.1	Apresentação	p. 13
1.2	Estrutura	p. 14
2	Propriedades óptica de sólidos	p. 15
2.1	Coefficientes Ópticos	p. 15
2.2	O índice de refração complexo	p. 17
2.2.1	Reflectância e transmitância	p. 18
2.3	Extinção	p. 20
2.4	Processos de luminescência em cintiladores	p. 24
2.4.1	Diagrama configuracional	p. 25
2.4.2	Impureza paramagnética em cristal iônico	p. 28
2.4.3	Terras raras	p. 28
	Níveis eletrônicos $4f$	p. 30
	Transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ e de transferência de carga	p. 32
	Transferência de energia	p. 32
	Transferência de energia entre centros luminescentes iguais	p. 35
3	Raios X	p. 36
3.1	Produção de raios X	p. 36
3.2	Absorção e espalhamento de raios X	p. 40
4	Filmes Cintiladores	p. 44

4.1	Sistemas de radiografia digital	p. 44
4.1.0.1	Escolha do sistema	p. 46
4.2	Propriedades de filmes cintiladores	p. 46
4.2.1	Eficiência na conversão de raios X em luz visível	p. 47
4.2.2	Transparência	p. 47
4.2.3	Capacidade de atenuar os raios X (<i>stopping power</i>)	p. 48
4.2.4	Tempo de decaimento da luminescência e persistência (<i>afterglow</i>)	p. 48
4.2.5	Casamento espectral entre a luz emitida e a resposta espectral do detector	p. 49
4.2.6	Resolução espacial do filme	p. 49
4.2.7	Homogeneidade do filme	p. 50
4.2.8	Estabilidade química	p. 50
4.2.9	Linearidade da resposta com respeito à intensidade dos raios X incidentes	p. 51
4.2.10	Complexidade na produção do material e/ou do filme cintilador	p. 51
4.3	Comparação entre alguns materiais cintiladores	p. 51
4.3.1	Propriedades físicas e eletrônicas do Gd_2O_2S dopado com terras raras (RE^{3+})	p. 54

5 Modelo teórico para luz produzida por um filme espesso cintilador

		p. 58
5.1	Fenomenologia do filme cintilador	p. 58
5.2	Atenuação de raios X e de luz visível, e a conversão raios X \rightarrow luz visível	p. 59
5.3	A função intensidade de luz produzida por um filme cintilador	p. 60
5.4	Espessura ótima	p. 62
5.5	Extrapolações	p. 62
5.6	Comentário a respeito do modelo	p. 63

6	Preparação e caracterização de filmes cintiladores	p. 66
6.1	Caracterização do material cintilador comercial	p. 66
6.2	Método de deposição de filme espesso por sedimentação	p. 68
6.2.1	Preparação do recipiente e substrato	p. 70
6.2.2	Produção do filme por sedimentação	p. 72
6.3	Análise da espessura dos filmes produzidos	p. 73
6.4	Intensidade de luz produzida	p. 76
6.5	Análise do ligante	p. 84
6.6	Produção do filme por conformação mecânica	p. 88
6.7	Medida de resolução espacial - MTF	p. 89
7	Conclusões e Perspectivas	p. 93
	Referências	p. 96

1 *Introdução*

1.1 *Apresentação*

Os cintiladores ou fósforos formam uma classe de materiais que tem sido fonte de muita pesquisa e desenvolvimento desde seu advento, há mais de 100 anos. Suas aplicações, envolvendo imageamento de raios-X, estão presentes em equipamentos de segurança de aeroportos e bancos, equipamentos de inspeção industrial e, principalmente, na área médica, onde pode-se observar seu uso em sistemas de radiologia digital, mamografia e tomografia computadorizada, por exemplo [1, 2]. Esses materiais possuem a propriedade de converter fótons de alta energia em fótons no visível. Vários processos luminescentes podem apresentar esse efeito, mas, de modo geral, um fóton muito energético excita vários elétrons. Alguns deles vão relaxar até ocupar um estado específico. Ao decaírem para o estado fundamental, fótons de comprimentos de onda visíveis poderão ser produzidos. Originalmente a denominação *cintilador* era reservada para as aplicações de contagem de fótons (raios X ou raios γ) usando materiais cristalinos. A denominação *fósforo* era utilizada para aplicações onde ocorre integração dos fótons (como é o caso de imagem) usando materiais em forma de pó. Porém, essa distinção não é mais seguida atualmente [3].

Para a otimização da eficiência de sistemas de imageamento de raios X, muito tem sido pesquisado para aprimorar a eficiência do composto cintilador, muitas vezes produzidos em forma de grãos. Vemos, no entanto, um maior potencial de melhoria desses sistemas otimizando as propriedades dos filmes preparados com tais materiais. Sendo assim, nosso foco nesta dissertação é a preparação de filmes espessos cintiladores para aplicação na medicina. Dentro desse contexto, estudamos as principais propriedades desses filmes, bem como apontamos as de maior influência na eficiência cintiladora e na qualidade da imagem gerada por um sistema de imageamento.

1.2 Estrutura

Este trabalho é constituído de 7 capítulos. Nos capítulos 2 e 3, faremos uma revisão da teoria de propriedades ópticas de sólidos - com ênfase nos processos de luminescência de cintiladores - e da teoria de produção de raios X e da interação dessa radiação com a matéria. No capítulo 4, apresentaremos as principais propriedades de filmes cintiladores e escolheremos o melhor composto cintilador para a aplicação desejada. No capítulo 5, apresentaremos um modelo teórico simples para a intensidade de luz produzida por um filme cintilador em função de sua espessura. No capítulo 6, apresentaremos os métodos de preparação de filmes espessos por sedimentação e conformação mecânica, e também a caracterização dos filmes produzidos por esses. Compararemos os dados experimentais com o nosso modelo teórico. Com base nos resultados obtidos, vamos apontar as alterações do processo de preparação de filmes que resultam em melhorias consideráveis da qualidade dos filmes cintiladores e da simplicidade da produção deles. Finalmente, no capítulo 7, discutiremos o trabalho de maneira geral e apontaremos possíveis passos futuros.

2 *Propriedades óptica de sólidos*

A luz produzida em um ponto do filme cintilador deverá atravessar eficientemente a camada restante desse filme. Assim sendo, dedicaremos este capítulo ao estudo da interação da luz com a matéria. Começaremos indicando as principais propriedades ópticas dos sólidos, como por exemplo o índice de refração complexo relativo e sua relação com a transmitância e reflectância. Depois, tendo em mente que os filmes cintiladores são compostos de matéria particulada, abordaremos a física do espalhamento e absorção de luz por um meio particulado. Por último, vamos considerar os principais processos de luminescência em cintiladores.

2.1 Coeficientes Ópticos

Os fenômenos ópticos, como a absorção e o espalhamento, podem ser quantificados por parâmetros determinados pelas propriedades macroscópicas do meio.

A reflexão numa superfície é descrita pelo *coeficiente de reflexão* ou *reflectância*. Designado pelo símbolo R , esse coeficiente é definido pela razão entre a potência da luz refletida e a potência incidente na superfície. O *coeficiente de transmissão* ou *transmitância* T é definido pela razão entre a potência da luz transmitida e a potência incidente na superfície [4]. Caso não haja absorção e espalhamento, por conservação de energia, temos a seguinte relação:

$$R + T = 1. \quad (2.1)$$

A propagação de um feixe de luz dentro de um meio transparente é descrita pelo *índice de refração* n . Este é definido pela razão entre a velocidade da luz no vácuo c e a velocidade da luz no meio v :

$$n = \frac{c}{v}. \quad (2.2)$$

O índice de refração, além de depender do material, depende da frequência da luz. Este fenômeno é chamado *dispersão*.

No fenômeno de absorção, a energia da onda eletromagnética incidente é transferida para um elétron, que será excitado para um estado de energia superior. No processo de desexcitação, parte da energia pode ser transformada em vibração na rede. Assim, a radiação resultante do processo de absorção, caso exista, terá energia menor que a inicial. A absorção da luz por um meio óptico é quantificada pelo *coeficiente de absorção* α [4]. Este é definido pela fração da potência da luz absorvida em unidades de comprimento do meio. Suponha que o feixe propaga na direção z , e sua intensidade (potência por unidade de área) na posição z é $I(z)$, então, o decréscimo da intensidade quando se adiciona uma fatia do material de espessura dz é dada por:

$$dI = -\alpha dz \times I(z), \quad (2.3)$$

que pode ser integrada para se obter a Lei de Beer

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (2.4)$$

onde I_0 é a intensidade óptica em $z = 0$. O coeficiente de absorção é uma função que depende fortemente da frequência, de tal forma que alguns materiais ópticos podem absorver uma estreita faixa do espectro visível, como por exemplo a cor azul deixando passar o vermelho.

A *transmissividade* \mathcal{T} é a razão entre a potência da luz transmitida e a potencia da luz incidente ao atravessar um meio espesso. Tendo apresentado a absorção da luz num meio, podemos calcular a transmissividade de um meio (que chamaremos de meio 1) de espessura l adjacente a um meio diferente (que chamaremos de meio 2):

$$\mathcal{T} = (1 - R_1)e^{-\alpha l}(1 - R_2), \quad (2.5)$$

onde R_1 e R_2 são as reflectâncias na primeira superfície (meio 2 \rightarrow meio 1) e na segunda superfície (meio 1 \rightarrow meio 2), respectivamente [4]. O primeiro e o terceiro termo do lado direito da equação 2.5 são a transmitância na superfície da primeira superfície e de segunda superfície, respectivamente, enquanto o termo do meio nos dá o decaimento exponencial da intensidade devido a absorção. Caso a reflectância da primeira superfície seja igual a da segunda superfície, R , como ocorre usualmente, a equação 2.5 reduz a:

$$\mathcal{T} = (1 - R)^2 e^{-\alpha l}. \quad (2.6)$$

O *espalhamento* está relacionado com a heterogeneidade do meio, na escala molecular ou de agregação de várias moléculas. Essa heterogeneidade diz respeito a variação do

índice de refração devido a regiões com índice de refração n diferente do índice n_m do meio e de tamanho menor ou da ordem do comprimento de onda da luz [4], causado pela presença de impurezas e defeitos. Quando uma onda eletromagnética incide sobre a matéria, as cargas elétricas são colocadas em movimento oscilatório devido ao campo elétrico da onda incidente. Cargas elétricas aceleradas irradiam energia eletromagnética em todas as direções, configurando, assim, o fenômeno de espalhamento. Esse causa atenuação do feixe de luz de modo análogo à absorção. A intensidade da luz cai exponencialmente enquanto propaga dentro do meio, de acordo com:

$$I(z) = I_0 \exp(-N\sigma_s z), \quad (2.7)$$

onde N é o número de centros por unidade de volume e σ_s é a *seção de choque de espalhamento*.

O espalhamento é descrito como *espalhamento Rayleigh* caso o centro de espalhamento seja muito menor que o comprimento de onda da luz λ . Neste caso, a seção de choque de espalhamento irá variar com λ da seguinte forma:

$$\sigma_s(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^4}. \quad (2.8)$$

2.2 O índice de refração complexo

A absorção e a refração de um meio podem ser descritos por uma única quantidade chamado *índice de refração complexo* [4], \tilde{n} , que é definido como:

$$\tilde{n} = n + i\kappa. \quad (2.9)$$

A parte real de \tilde{n} , é o índice de refração definido na equação 2.2. A parte imaginária de \tilde{n} - κ - é chamado de *coeficiente de extinção*. Como veremos a seguir, κ é diretamente relacionado com o coeficiente de absorção linear α do meio. A relação entre α e κ pode ser demonstrada considerando a propagação de uma onda plana eletromagnética em um meio com índice de refração complexo. Caso a onda propague na direção z , a dependência espacial e temporal do campo elétrico é dado por:

$$E(z, t) = E_0 e^{i(kz - \omega t)}, \quad (2.10)$$

onde k é o vetor de onda da luz e ω a frequência angular. $|E_0|$ é a amplitude em $z = 0$. Em um meio não absorvente de índice de refração n , o comprimento de onda da luz é reduzido por um fator n quando comparado ao comprimento de onda λ_0 da luz no vácuo.

k e ω estão relacionados por:

$$k = \frac{n\omega}{c}. \quad (2.11)$$

Esta equação pode ser generalizada para o caso de um meio absorvente da seguinte forma:

$$k = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c}. \quad (2.12)$$

Substituindo na equação 2.10, temos:

$$\begin{aligned} E(z, t) &= E_0 e^{i(\omega\tilde{n}z/c - \omega t)} \\ &= E_0 e^{-\kappa\omega z/c} e^{i(\omega n z/c - \omega t)}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Isso mostra que a parte complexa do índice de refração leva a um decaimento exponencial da amplitude da onda no meio, enquanto a parte real de \tilde{n} determina a velocidade de fase da frente de onda.

A intensidade óptica da luz é proporcional ao quadrado do campo elétrico da onda plana: $I \propto E^* E$. Podemos deduzir, observando a equação 2.13, que a intensidade da luz cai exponencialmente com constante de decaimento igual a $2\kappa\omega/c$ [4]. Comparando com a Lei de Beer (eq. 2.4), concluímos que:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}, \quad (2.14)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda da luz no vácuo. Isso mostra que κ é proporcional ao coeficiente de absorção.

2.2.1 Reflectância e transmitância

Vamos considerar nessa seção a reflectância e transmitância na fronteira de um plano como função do índice de refração complexo relativo, primeiramente com o feixe incidente normal a esse plano e posteriormente com uma incidência oblíqua.

Incidência normal

Considere uma onda plana propagando em um meio não absorvente (meio 2) com índice de refração $\tilde{n}_2 = n_2$. Esta onda incide num meio (meio 1) de índice de refração $\tilde{n}_1 = n_1 + i\kappa_1$. Vamos definir o *índice de refração complexo relativo* por $m = \tilde{n}_1/\tilde{n}_2 = n + ik$. Usando as condições de contorno das equações de Maxwell, podemos calcular a reflectância e transmitância para a incidência normal [5], que será dada por:

$$R = \frac{E_r^2}{E_i^2} = \left| \frac{1-m}{1+m} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}. \quad (2.15)$$

$$T = \frac{4}{|1+m|^2} = \frac{4}{(n+1)^2 + \kappa^2}. \quad (2.16)$$

Incidência oblíqua

Trataremos, agora, a reflectância e transmitância de uma onda plana com ângulo de incidência arbitrário [5] (veja Figura 1(a)). Sejam Θ_i , Θ_r e Θ_t os ângulos entre a direção do feixe incidente e a normal, entre a direção do feixe refletido e a normal, e entre a direção do feixe transmitido e a normal do plano, respectivamente. Sabemos que $\Theta_r = \Theta_i$ pela lei de reflexão especular e Θ_t pode ser dado em função de Θ_i pela *Lei de Snell generalizada*:

$$\text{sen}\Theta_t = \frac{\text{sen}\Theta_i}{m}. \quad (2.17)$$

Veja que Θ_t é complexo se o meio 1 for absorvente. $\Phi_t = \Theta_t$ no caso do meio 1 não ser absorvente, mas no caso mais geral a relação entre Θ_t e propriedades geométricas da onda transmitida, como Φ_t , pode ser bem mais complicada. Melhor que ficar tentando interpretar fisicamente um ângulo complexo, podemos pensar em Θ_t como uma mera quantidade matemática.

Usando as condições de contorno das equações de Maxwell, temos as seguintes relações para a reflectância e transmitância das componentes paralela ao *plano de incidência* e perpendicular a este:

$$R_{\parallel} = \left| \frac{\cos\Theta_t - m \cos\Theta_i}{\cos\Theta_t + m \cos\Theta_i} \right|^2, \quad T_{\parallel} = \left| \frac{2 \cos\Theta_i}{\cos\Theta_t + m \cos\Theta_i} \right|^2; \quad (2.18)$$

$$R_{\perp} = \left| \frac{\cos\Theta_i - m \cos\Theta_t}{\cos\Theta_i + m \cos\Theta_t} \right|^2, \quad T_{\perp} = \left| \frac{2 \cos\Theta_i}{\cos\Theta_t + m \cos\Theta_i} \right|^2. \quad (2.19)$$

Estas são as *Formulas de Fresnel* [5].

A Figura 1(b) apresenta a *reflectância*, $R = \frac{1}{2}(R_{\parallel} + R_{\perp})$, para a água ($\tilde{n} = 1,33$) em comprimentos de onda visíveis e para o alumínio ($\tilde{n} = 0,771 + i5,91$) em comprimento de onda de 495,8 nm, sendo o meio 2 o vácuo, nos dois casos.

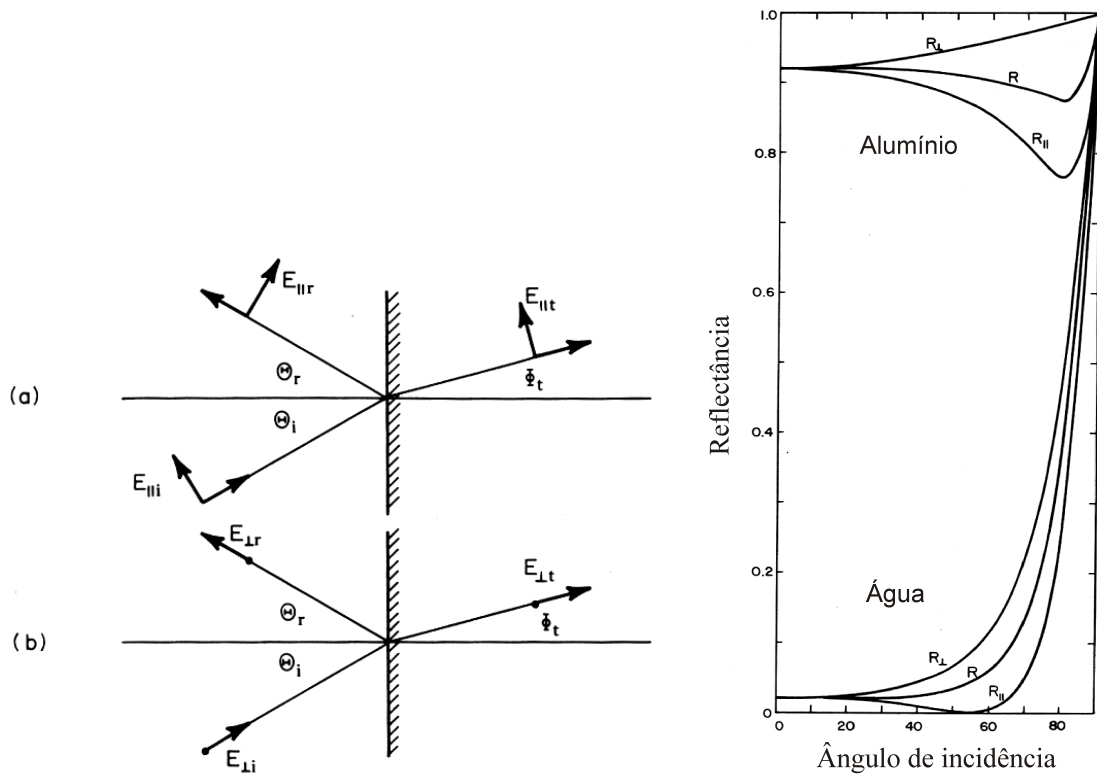


Figura 1: (a) Reflexão e transmissão de um feixe de luz com incidência oblíqua com vetor campo elétrico polarizado paralelo e perpendicularmente ao plano de incidência, (b) Reflectância para vetor campo elétrico paralelo (R_{\parallel}) e perpendicular (R_{\perp}) ao plano de incidência. R é a reflectância para luz não polarizada. Fonte: [5]

2.3 Extinção

A luz é geralmente atenuada por um filme cintilador de forma diferente do que acontece em meios homogêneos, como estudados na seção 2.1. Isso ocorre devido ao fato desse filme ser composto por materiais com índice de refração diferentes. São grãos, de tamanho inferior a $10 \mu m$, imersos em uma matriz sólida, formando um meio particulado. Nesse meio, a atenuação da luz não pode mais ser descrita apenas pela absorção. Será descrita pela *extinção*.

A extinção é definida pela atenuação da luz ao atravessar um meio particulado, devido tanto ao espalhamento como à absorção. Como uma aproximação, poderemos desprezar espalhamento da luz resultante de outro espalhamento (múltiplo espalhamento). Assim, a intensidade da luz será atenuada, na travessia de um meio particulado de espessura l , da seguinte forma:

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha_{ext} l}. \quad (2.20)$$

Como a extinção é o resultado da absorção e espalhamento, o *coeficiente de atenuação*

linear (α_{ext}) poderá ser dado em função da *secção de choque de absorção* (σ_{ab}) e da *secção de choque de espalhamento* (σ_s) pela relação:

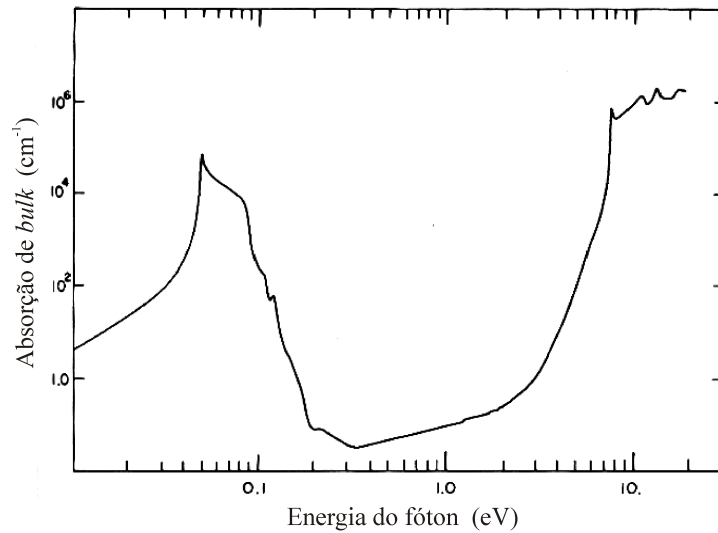
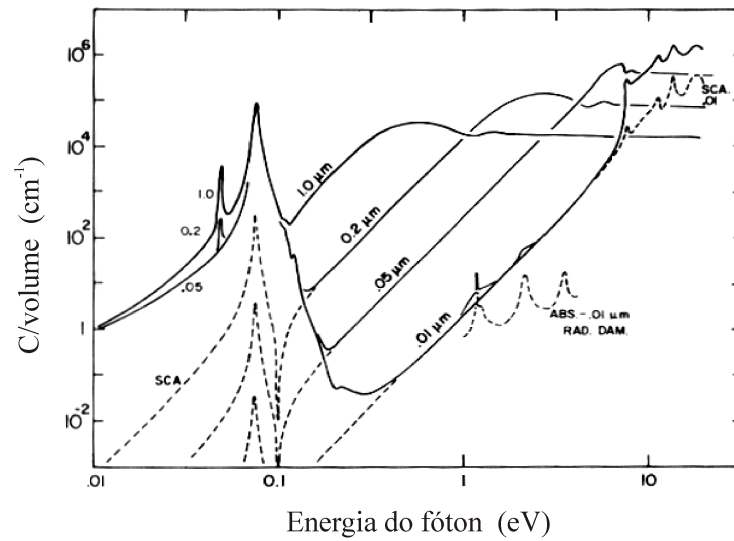
$$\alpha_{ext} = N(\sigma_{ab} + \sigma_s), \quad (2.21)$$

sendo N o número de partículas por unidade de volume. Apesar dos dois processos ocorrerem simultaneamente, em algumas instâncias, um processo pode ser dominante. Por exemplo, a luz atravessando um nevoeiro é atenuada quase que inteiramente por espalhamento. Outro exemplo é o Gd_2O_2S particulado, onde o espalhamento também predomina na região do visível, haja vista que o material é um semiconductor com *gap* igual a 4,6 eV [30] (região do ultravioleta) sendo, assim, um material que absorve pouca luz visível, ao mesmo tempo que seu índice de refração real é bem maior que o do ar ($n \approx 2,2$).

Existem várias formas de representar a extinção. O coeficiente de atenuação linear α_{ext} , a seção de choque de extinção σ_{ext} e a eficiência de extinção $Q_{ext} = \sigma_{ext}/(\text{Área da seção de choque})$ são os mais utilizados. Deve-se notar que todas dependem do comprimento de onda da luz incidente.

Para demonstrar mais profundamente o conceito de extinção, vamos analisar o exemplo do óxido de magnésio [5]. O MgO é um semiconductor de *gap* largo altamente transparente dentro da região visível do espectro eletromagnético. Desta forma, o espalhamento é dominante na extinção para esse material particulado. Sabemos que se as partículas forem menores que o comprimento de onda, o espalhamento varia com a quarta potência da energia do fóton, $\sigma_{ext}(\lambda) \propto (1/\lambda^4)$ [5], como pode ser visto na Figura 2(a) para partículas de tamanho médio igual a $0,01 \mu\text{m}$. Nestas condições, um avermelhamento da amostra será observado, pois a extinção será maior em frequências maiores da luz, i.e., o verde e azul serão mais atenuados que o vermelho. Em contrapartida, caso as partículas forem grandes comparadas com o comprimento de onda da luz incidente, a extinção dominada pelo espalhamento é aproximadamente independente da energia do fóton incidente.

O caso em que o espalhamento de luz visível predomina sobre a absorção é bastante relevante para nós neste trabalho pois trata-se do processo de extinção da maioria dos materiais cintiladores. Foquemos, então, nossas atenções no fenômeno de espalhamento de luz visível. Como já discutido na seção 2.1, o espalhamento depende da mudança de índices de refração, ou melhor, de $m = \tilde{n}_1/\tilde{n}_2$ (índice de refração complexo relativo). A forma como a seção de choque de espalhamento está relacionada com m é bastante complexa. Podemos, entretanto, nos ater ao fato de que σ_s é proporcional a m e igual a



b

Figura 2: Espectro de extinção (a) e absorção (b) calculado para esferas de MgO de diferentes diâmetros. Fonte: [5]

zero para $m = 1$.

Vamos, agora, analisar o caso da extinção em função do inverso do comprimento de onda da luz incidente para partículas esféricas de água (material pouco absorvedor na faixa de $1/\lambda$ entre $0,5 \mu m^{-1}$ e $5 \mu m^{-1}$) de três tamanhos diferentes, apresentado na Figura 3. Veja que a eficiência de extinção aumenta mais lentamente com o acréscimo da energia da radiação em partículas de menor tamanho. Para partículas de diâmetro igual a $1,0 \mu m$ a eficiência de extinção oscila em torno do valor assintótico $Q_{ext} = 2$ quando irradiadas por luz vermelha ($1/\lambda = 1,7 \mu m^{-1}$). Porém, para partículas de diâmetro $a = 0,05 \mu m$ sob essa mesma radiação $Q_{ext} \approx 0$.

Baseando-se nessas propriedades de espalhamento, poderia-se chegar à conclusão de

que o coeficiente de extinção, para o mesmo comprimento de onda, seria menor para partículas menores dentro dos efeitos de espalhamento *Rayleigh*. Mas antes de concluir algo devemos nos lembrar que a eficiência de extinção e o coeficiente de extinção estão relacionados por $\alpha_{ext} = Q_{ext} \cdot N \cdot (\text{Área da seção de choque})$, sendo N o número de partículas por unidade de área. Para que dois materiais particulados tenham o mesmo volume de material das partículas mas com essas de raios diferentes, a_1 e a_2 , sendo $a_2 = j \cdot a_1$, o número de partículas do material 1 deverá ser j^3 vezes maior que o número de partículas do material 2 para o mesmo volume. Como ainda devemos multiplicar Q_{ext} pela área da da secção de choque da partícula (πa^2), o coeficiente de extinção do meio 1 será j vezes maior que o do meio 2, caso a eficiência de extinção fosse a mesma.

Dessa forma, a diminuição do raio das partículas nem sempre resulta na diminuição da extinção. Porém, o casamento de índices de refração sempre diminuirá o coeficiente de extinção.

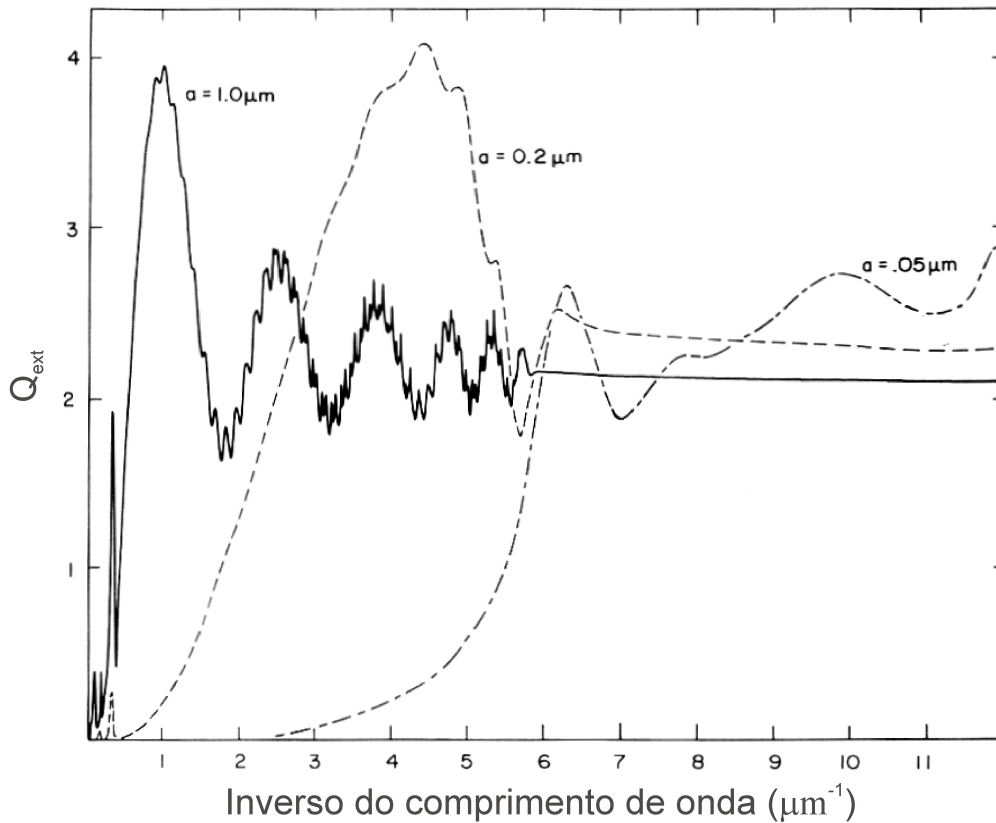


Figura 3: Eficiência de extinção para gotículas de água em ar de três diferentes raios. Fonte: [5]

Outra característica interessante é a estrutura de ondulação, causadas pela interferência entre a luz espalhada e a luz incidente. A diferença de fase $\Delta\phi$ entre as duas é

dada por:

$$\Delta\phi \propto \frac{a \cdot n_2 (m - 1)}{\lambda}, \quad (2.22)$$

sendo a o raio das partículas, n_2 o índice de refração do meio e m o índice de refração relativo. Quando essa diferença de fase for múltiplo ímpar de π a interferência será destrutiva, e quando for múltiplo par de π a interferência será construtiva. Veja que essa estrutura de interferência é amortecida quando a absorção passa a ser notável, o que equivale a $1/\lambda > 6 \mu m^{-1}$ na Figura 3. Outro fator que pode amortecer a estrutura de ondulação é o aumento da dispersão no tamanho das partículas [5].

2.4 Processos de luminescência em cintiladores

A emissão de radiação é consequência do processo de absorção. Um elétron ocupando um estado de energia mais alta fará uma transição para um estado vazio de energia mais baixa e toda ou parte da diferença de energia dos estados pode ser emitida em forma de radiação eletromagnética. O requerimento principal para a emissão é o sistema estar fora de equilíbrio. O desvio do equilíbrio requer algum tipo de excitação. O processo de emissão de luz é chamado de luminescência. A excitação devido a uma corrente elétrica resulta em eletroluminescência. Excitação via absorção de fótons produz fotoluminescência, e excitação devido a um feixe de elétrons causa catodoluminescência. A fluorescência é a luminescência que ocorre apenas durante a excitação enquanto a fosforescência é a luminescência que continua por algum tempo após o encerramento da excitação.

Como já comentado, a luminescência em materiais cintiladores é provocada pela excitação por raios X. Os materiais cintiladores são, na maioria das vezes, compostos iônicos dopados com metais de transição ou terras raras. Para se ter uma ideia, dos 24 materiais selecionados por nós, como sendo os mais relevantes, apresentados na Tabela 4 na seção 4.3, em apenas 3 a luminescência não ocorre em centros como metais de transição ou terras raras. Nesses, a luminescência ocorre em centros compostos de íons metálicos com o orbital d vazio (d^0), como por exemplo WO_4^{-2} no $CaWO_4$. O estado excitado é o estado de transferência de carga, que será explicado na seção 2.4.3, e o espectro de emissão é do tipo banda larga. Mas de forma geral, em quase todos os materiais cintiladores, a luminescência ocorre localizada espacialmente nos *centros luminescentes*.

Devido ao fato do material cintilador adotado por nós neste trabalho ser o oxissulfeto de gadolínio dopado com terras raras ($Gd_2O_2S : TR^{3+}$), focaremos, nas seções que se seguem, nos mecanismos de luminescência de compostos iônicos dopados com terras raras.

Para tanto, o *modelo de coordenadas configuracionais* será empregado para explicar as propriedades ópticas desses centros luminescentes.

2.4.1 Diagrama configuracional

Diferentemente dos processos luminescentes convencionais de semicondutores, onde o modelo de bandas de estados energéticos delocalizados é apropriadamente usado, ao adotarmos o *modelo de coordenadas configuracionais* deveremos negligenciar os efeitos de íons distantes do cristal. Dentro deste modelo, usaremos o *diagrama configuracional* que nada mais é que um diagrama da energia eletrônica da molécula em função da *coordenada configuracional*. O grande número de modos vibracionais da rede pode ser aproximado por um pequeno número de coordenadas normais específicas chamadas coordenadas configuracionais. Para simplificar o entendimento dessa grandeza, vamos abordar primeiramente o caso mais simples: o de uma molécula diatômica, visto que os mecanismos físicos de luminescência dessas impurezas ou defeitos que agem como centros luminescentes são semelhantes aos de moléculas [4, 6, 7].

Para uma molécula diatômica isolada, a energia é geralmente calculada aplicando a aproximação de *Born-Oppenheimer*, que diz que podemos calcular a energia potencial apenas em função da distância interatômica. Desta forma, a coordenada configuracional será simplesmente a distância interatômica e o diagrama configuracional será reduzido ao diagrama de energia molecular em função da distância interatômica, Fig. 4(a) [4].

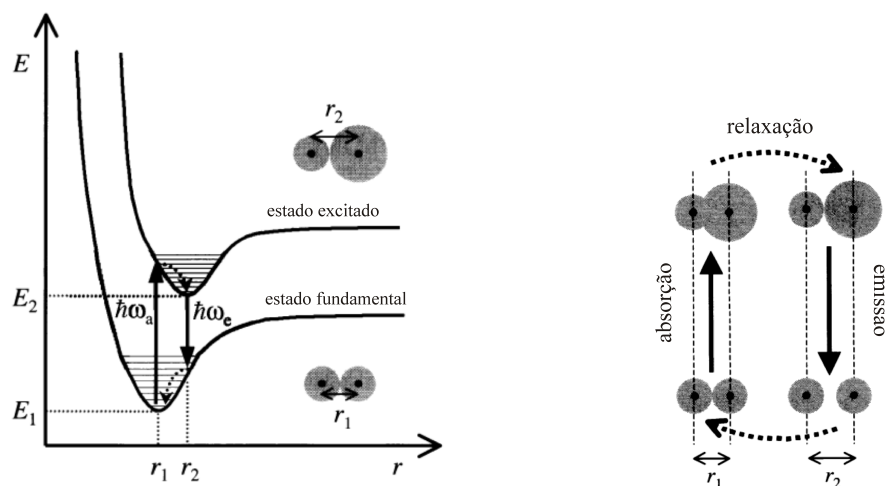


Figura 4: Em (a), uma ilustração de um diagrama de energia para o estado fundamental e o primeiro estado excitado de uma molécula diatômica, como função da distância interatômica r . Em (b), uma representação esquemática do processo que ocorre durante a absorção e emissão de fótons por transições vibrônicas em uma molécula diatômica. Fonte: [4]

Veja que para cada nível energético existem vários níveis vibracionais. Fazendo a aproximação de que a curva de energia potencial é uma parábola, para pequenas variações da distância intermolecular (Oscilador Harmônico Simples), podemos supor que esses níveis vibracionais são igualmente espaçados e devem ter energia:

$$E_f = E_1 + (v_1 + \frac{1}{2})\hbar\Omega_1, \quad (2.23)$$

$$E_e = E_2 + (v_2 + \frac{1}{2})\hbar\Omega_2, \quad (2.24)$$

onde E_f é a energia mínima da molécula no estado fundamental e E_e é a energia mínima da molécula no estado excitado, Ω_1 é a frequência de oscilação no estado fundamental e Ω_2 a frequência de oscilação no estado excitado. Essas frequências de oscilação devem depender apenas da curvatura da curva de energia em torno do ponto de equilíbrio e no caso geral podem ser diferentes. Veja que não estamos considerando o espectro de rotação (estrutura hiperfina) pois não nos será útil na analogia com os centros luminescentes. Quando a molécula está no estado excitado, a distância interatômica de equilíbrio aumenta em comparação com o estado fundamental. Assim, r_2 deve ser maior que r_1 .

Vamos agora observar o processo luminescente nessa molécula diatômica, ainda observando a Figura 4. Do *princípio de Franck-Condon*, o tempo decorrido na transição eletrônica é tão pequeno que os núcleos não se movem durante esta. Por isso, a absorção do fóton de energia $\hbar\omega_a$ é representada por uma flecha vertical onde a distância interatômica permanece igual: r_1 . No estado excitado, essa distância r_1 corresponde a um deslocamento da distância de equilíbrio e, assim, a molécula irá vibrar com a frequência Ω_2 . A distância interatômica irá relaxar até que seja igual a r_2 correspondente a energia mínima desse estado excitado. Na desexcitação da molécula, um fóton de energia $\hbar\omega_e$ será emitido, mas a distância interatômica ainda será r_2 . Novamente, como esta distância é maior que a distância de equilíbrio a molécula irá vibrar com frequência Ω_1 . A distância interatômica irá relaxar para r_1 diminuindo a energia da molécula e voltando ao mínimo de energia do estado fundamental. Esses passos estão esquematicamente representados na Figura 4(b).

Nesse processo de relaxamento citado, quando a molécula está em um modo vibracional excitado ela interage com outras moléculas ao seu redor diminuindo, assim, sua energia. Na prática, esse excesso de energia será dispersado na forma de calor. O relaxamento vibracional tipicamente ocorre em menos de ps em um sólido, o que é muito mais rápido que o tempo para a re-emissão do fóton, que é da ordem de ns . Essas energias dos

fótons absorvidos e emitidos podem ser dado por:

$$\begin{aligned}\hbar\omega_a &= \hbar\omega_0 + v_2\hbar\Omega_2, \\ \hbar\omega_e &= \hbar\omega_0 - v_1\hbar\Omega_2, \quad \text{onde :} \\ \hbar\omega_0 &= (E_2 - E_1 + \frac{1}{2}\hbar(\Omega_2 - \Omega_1)).\end{aligned}\tag{2.25}$$

Para moléculas mais complexas, com vários graus de liberdade, a energia é função de modos normais do sistema acoplado. Esses modos vibracionais podem ser representados por meios da coordenada configuracional Q , que possui dimensão de comprimento. A Figura 5 exemplifica esse diagrama configuracional. Veja que o espectro de absorção e emissão consiste em uma série de linhas correspondentes a transições entre vários níveis energético-vibracionais.

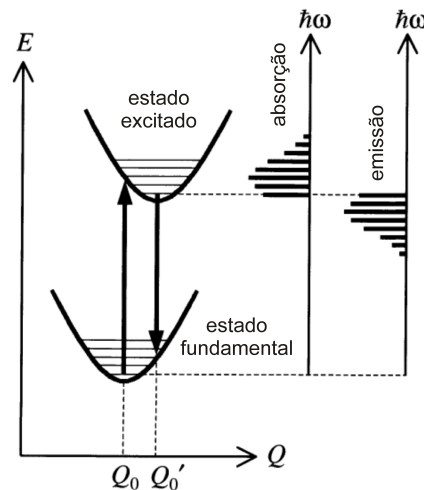


Figura 5: Diagrama configuracional para o estado fundamental e o primeiro estado excitado de uma molécula. Transições eletrônicas vibracionais são indicadas por flechas na vertical. Ao lado, uma representação esquemática do espectro de emissão e absorção. Fonte: [4]

Agora, vamos voltar à discussão sobre íons que agem como centros luminescentes em cristais. Como havíamos dito, a base da física dos processos luminescentes que ocorrem nesses cristais é semelhante à de moléculas. Uma grande diferença ocorre quando os estados eletrônicos do centro luminescente acoplam com muitos modos diferentes de fônons do cristal. Dentro desse contexto, não teremos mais uma série discreta de linhas no espectro de absorção e emissão, correspondentes a criação de um determinado número de fônons. Esses espectros se transformam em bandas contínuas. Exemplos são os estados $3d$ de metais de transição, os estados de transferência de carga e os estados $5d$ de terras raras ao doparem cristais iônicos, os quais serão apresentados mais adiante. Entretanto, ainda como exemplo, os estados $4f$ de terras raras interagem fracamente com a rede, sendo assim bem explicados pelo modelo molecular. Nesses o espectro de emissão e absorção

continuam como uma série discreta de linhas.

2.4.2 Impureza paramagnética em cristal iônico

Uma classe de materiais onde os processos de luminescência se enquadram dentro de centros luminescentes são os cristais iônicos dopados com certos elementos paramagnéticos. Vamos focar nos metais de transição (orbitais $3d$) e terras raras (orbital $4f$).

Um exemplo desse tipo de material é o rubi, onde o metal de transição Cr^{3+} substitui o Al^{3+} na rede de Al_2O_3 (safira). O cristal de safira é transparente na luz visível, mas quando dopado com cromo passa a absorver no azul e amarelo e luminescer no vermelho.

A absorção e luminescência de íons isolados são caracterizados por linhas discretas determinadas por níveis eletrônicos discretos. Quando esses íons são incorporados como dopantes em um cristal, suas propriedades ópticas são alteradas. Se a interação com a rede for fraca, a absorção e emissão continuarão caracterizadas por linhas discretas, porém em maior número e em energias diferentes, muito semelhante à luminescência de moléculas. Mas, se a interação íons-cristal for forte, o espectro de emissão e absorção passará a ser contínuo.

Quando esses íons positivos substituem cátions da rede, eles serão cercados por ânions. Essas cargas negativas produzem um campo elétrico no sítio do cátion, perturbando os níveis eletrônicos do dopante. Esse efeito é chamado de *Efeito de campo cristalino*. Íons da série de metais de transição são formados quando os elétrons do orbital mais externo do átomo neutro ($4s$) são removidos. Os orbitais $3d$ se tornam os mais externos e, assim, mais sensíveis ao campo cristalino. Os íons de terra rara são formados ao se retirar elétrons do orbital $6s$, deixando os orbitais opticamente ativos ($4f$) dentro de cascas externas (orbitais $5s$ e $5p$) que o protegem de campos externos. Portanto, os estados $4f$ de íons de terras raras são menos afetados pelo efeito de campo cristalino. Assim, um dopante de terra rara pode apresentar luminescência em torno de um mesmo comprimento de onda em vários cristais diferentes.

2.4.3 Terras raras

Terras raras são os elementos da coluna 3B até o lutécio, que inclui Sc , Y e a série dos lantanídeos ($Z = 57$ a 71). A Tabela 1 apresenta a configuração trivalente dos íons de terras raras no estado fundamental. Veja que a configuração eletrônica do La^{3+}

corresponde à do elemento Xe . Os elementos Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} não apresentam elétrons opticamente ativos não podendo induzir processos de excitação e emissão. O acoplamento spin-órbita é bastante forte nesses materiais dividindo os níveis eletrônicos em uma estrutura fina que podem ser definidos pelos números quânticos S , L e J . O número quântico azimutal (l) dos orbitais $4f$ é 3, dando no total $7 = 2l + 1$ orbitais, cada um podendo ser preenchido com dois elétrons. O momento angular de spin S é combinado com o momento angular orbital L para gerar o momento angular total J da seguinte forma:

$$J = L - S, \text{ quando o número de elétrons em } 4f \text{ é menor que } 7$$

$$J = L + S, \text{ quando o número de elétrons em } 4f \text{ é maior que } 7$$

Um estado eletrônico é usualmente denotado por $^{2S+1}L_J$, onde L pode ser representado por $S, P, D, F, G, H, I, K, L, \dots$, correspondendo a $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$ respectivamente.

Tabela 1: Configuração eletrônica dos íons trivalentes de terras raras no estado fundamental [6]

Número atômico	Íons	Elemento correspondente	Elétrons 4f							S	L	J
									$\sum s$	$\sum l$	$\sum (L + S)$	
21	Sc^{3+}	Ar							0	0	0	
39	Y^{3+}	Kr							0	0	0	
57	La^{3+}	Xe							0	0	0	
58	Ce^{3+}	Xe	↑						1/2	3	5/2	
59	Pr^{3+}	Xe	↑	↑					1	5	4	
60	Nd^{3+}	Xe	↑	↑	↑				3/2	6	9/2	
61	Pm^{3+}	Xe	↑	↑	↑	↑			2	6	4	
62	Sm^{3+}	Xe	↑	↑	↑	↑	↑		5/2	5	5/2	
63	Eu^{3+}	Xe	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	0	
64	Gd^{3+}	Xe	↑	↑	↑	↑	↑	↑	7/2	0	7/2	
65	Tb^{3+}	Xe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	
66	Dy^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2	
67	Ho^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	2	6	8	
68	Er^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3/2	6	15/2	
69	Tm^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	5	6	
70	Yb^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	3	7/2	
71	Lu^{3+}	Xe	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	

A luminescência de íons de terras raras pode ser dada por dois processos diferentes: (1) transição entre níveis dos orbitais $4f^n$, ($4f_i \rightarrow 4f_j$). Essa transição pode ser considerada invariante ao composto iônico dopado por esse íon, como já comentado anteriormente. (2) Transições entre os níveis dos orbitais $4f^{n-1}5d$ e $4f^n$, ($5d_i \rightarrow 4f_j$). A luminescência desses materiais variam bastante com o cristal dopado, pois os níveis de energia do orbital $5d$ varia fortemente com o campo cristalino. Por exemplo, a emissão $5d_i \rightarrow 4f_j$ do Ce^{3+} pode variar do ultravioleta, quando dopando $KMgF_3$, ao vermelho, quando dopando Lu_2S_3 .

No entanto, essas transições devem respeitar regras de seleção. Nas transições de dipolo elétrico, a variação do momento angular orbital dos estados referidos deve respeitar $\Delta L = 0, \pm 1$ mas $L = 0 \nrightarrow L = 0$ ao mesmo tempo que a variação do momento angular azimutal respeite $\Delta l = \pm 1$. A variação do momento angular total deve ser $\Delta J = 0, \pm 1$ mas $J = 0 \nrightarrow J = 0$. Assim, em princípio, as transições de dipolo elétrico $4f_i \rightarrow 4f_j$ seriam proibidas. Nas transições menos intensas de dipolo magnético e quadripolo elétrico as transições permitidas estendem-se para $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ e $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, junto com algumas proibições dentro desse grupo [8]. Essas regras de seleção dizem respeito a conservação de momento angular. Caso o estado final tenha momento angular compatível ao do elétron no seu estado inicial a transição será permitida. Mas, quando esse íon ocupa um sítio da rede cristalina que não têm simetria de inversão, algumas transições de dipolo elétrico, antes proibidas, passam a ser observadas. Isso ocorre devido ao efeito do campo cristalino nesse sítio, que pode alterar os estados eletrônicos do íon de tal forma que a transição passa a ser permitida, mesmo que na maioria das vezes em menor intensidade. Em cristais iônicos, o campo cristalino nos sítios dos cátions pode ser muito forte e transições antes proibidas podem ser observadas, sendo chamadas de transições de dipolo elétrico forçadas (*enforced dipole transition*) [8, 9, 10, 11]. Conseqüentemente, novas regras de seleção para transições de dipolo elétrico forçadas surgem: $\Delta J \leq 6$, e caso o momento angular total do estado inicial ou final seja igual a zero teremos $\Delta J = 2, \pm 4, \pm 6$. A intensidade dessas transições dependerão do tipo e magnitude da influência do campo cristalino no sítio, dependendo assim do composto. Além disso, a luminescência devido à transição de dipolo elétrico forçada é mais lenta quando comparada à luminescência devido à transição de dipolo elétrico permitida (a transição $4f_i \rightarrow 4f_j$ é aproximadamente 10^5 vezes mais lenta que a transição $5d_i \rightarrow 4f_j$) [11].

Níveis eletrônicos $4f$

Os níveis de energia dos elétrons $4f$ de íons trivalentes de elementos da série dos lantanídeos foram bastantes estudados por Dieke e colegas em [12]. A Figura 6 apresenta o diagrama de níveis de energia dos íons Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} em redes de óxidos [11].

Cada nível indexado por J é dividido em $(2J + 1)$ ou $(J + \frac{1}{2})$ subníveis para J inteiro e semi-inteiro, respectivamente. Este efeito é devido ao efeito de campo cristalino, que apesar de pequeno não é nulo. Os níveis da Fig.6 que podem realizar transições luminescentes estão indicados por um semicírculo abaixo do nível energético. Quanto maior a diferença de energia entre um nível e outro mais próximo, de menor energia,

menor a probabilidade de se emitir fônons em transição originadas desse primeiro nível energético. Isso explica, em parte, a alta eficiência luminescente das transições originadas nos níveis 5D_0 do Eu^{3+} , e 5D_4 do Tb^{3+} . Essas transições $4f_i \rightarrow 4f_j$ têm tempo de vida da ordem de ms .

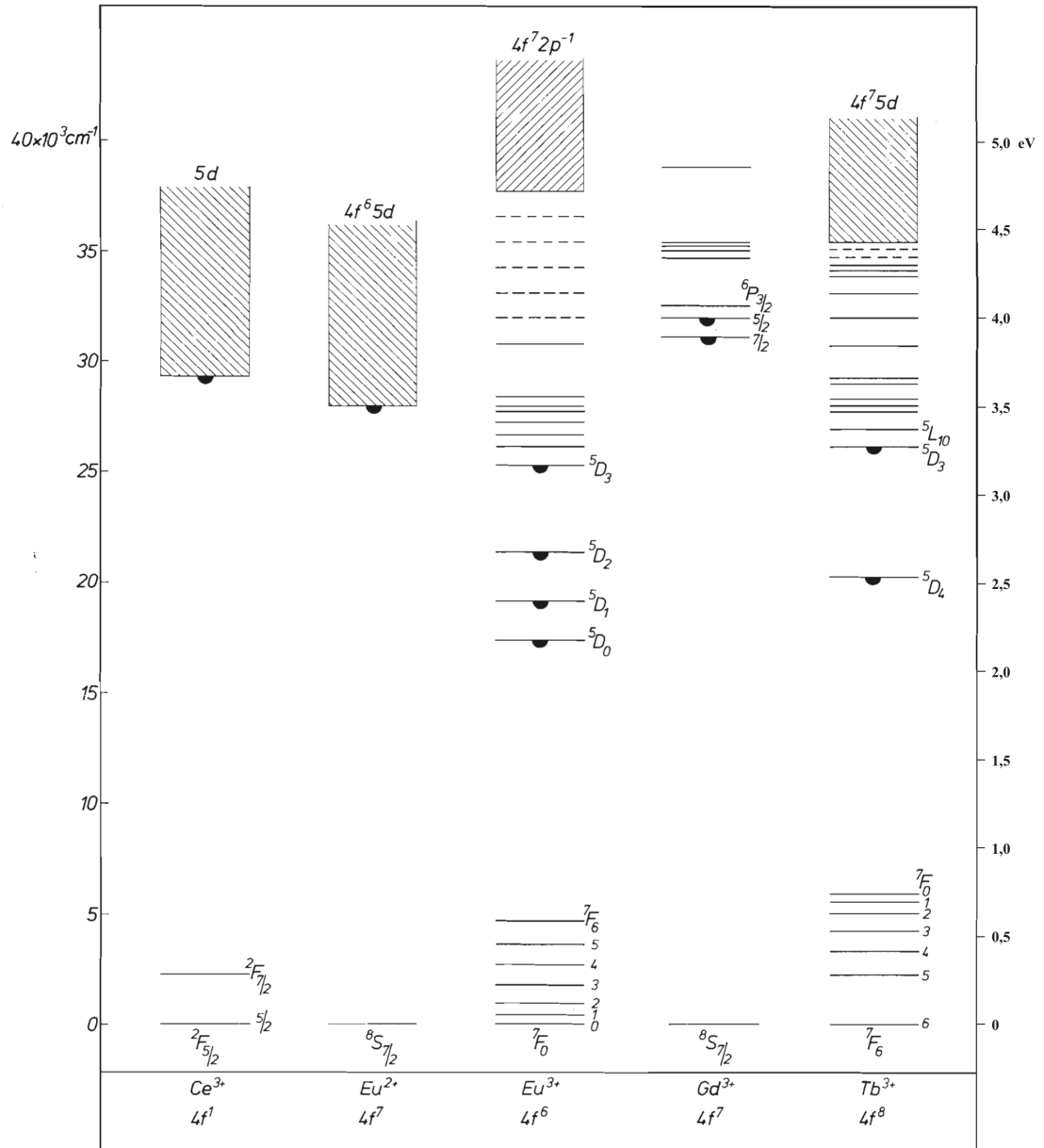


Figura 6: Diagrama de níveis de energia de alguns íons de terra rara em matriz de óxido. Linhas horizontais representam níveis $4f$. Retângulos hachurados representam bandas largas dos estados de transferência de carga (Eu^{2+}) e de $4f^{n-1}5d$. Fonte: [11]

Transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ e de transferência de carga

Duas transições de absorção têm grande importância nesses materiais: $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ e de transferência de carga. No primeiro deles um elétron $4f$ é excitado para o orbital $5d$. No segundo, um elétron de um ânion vizinho é transferido para o orbital $4f$. Esses processos resultam em uma intensa absorção óptica, observada na Figura 7 em bandas largas de excitação no espectro, na região de 300 nm [6]. Absorção por transferência de carga é observada em íons trivalentes que tem a tendência de se tornarem divalentes, como o Eu^{3+} , Yb^{3+} e Sm^{3+} . Transições $f \rightarrow d$ são observadas em íons trivalentes que tem a tendência de se tornarem tetravalentes, como o Pr^{3+} e Tb^{3+} , por exemplo [9]. Diferentemente das transições $4f$, a energia dessas transições varia bastante dependendo do cristal hospedeiro.

Transferência de energia

A energia de excitação de um centro excitado (S^*) pode se transferir para outro centro que esteja no estado fundamental (A) antes que a luminescência ocorra. A transferência pode ser seguida por uma emissão em A . Nesse caso, diz-se que S (sensibilizador) sensibiliza A (ativador). Um asterisco indica um estado excitado. Quando essa emissão é não radiativa, A mitiga (*quench*) a luminescência no material. A transferência de energia pode ser esquematizada da seguinte forma: $S^* + A \rightarrow S + A^*$ (Fig. 8(a)) [9].

A transferência de energia só acontece se tiver interação entre os íons e esses estiverem em condição ressonante, i. e., se a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado de S for igual a essa diferença de energia em A [13]. A taxa de transferência de energia será diretamente dependente da sobreposição dos espectros de emissão e de absorção de S e A respectivamente, ilustrada na Figura 8(b) [9]. A transferência de energia pode acontecer por duas formas diferentes: radiativamente (por meio de emissão e absorção de fótons) ou não radiativamente.

Transferência não radiativa de energia

Duas interações entre os centros S e A podem ocorrer no processo de transferência de energia: a interação de troca e a interação de multipolos elétricos ou magnéticos. Para a interação de troca a taxa de transferência de energia cai exponencialmente com a distância R , enquanto para a interação de multipolos elétricos a taxa é proporcional a R^{-n} (onde n é a ordem da interação de multipolos: $n = 1$ para interação dipolo-dipolo, $n = 2$ para dipolo-quadrupolo, e assim por diante) [9]. Assim, altas

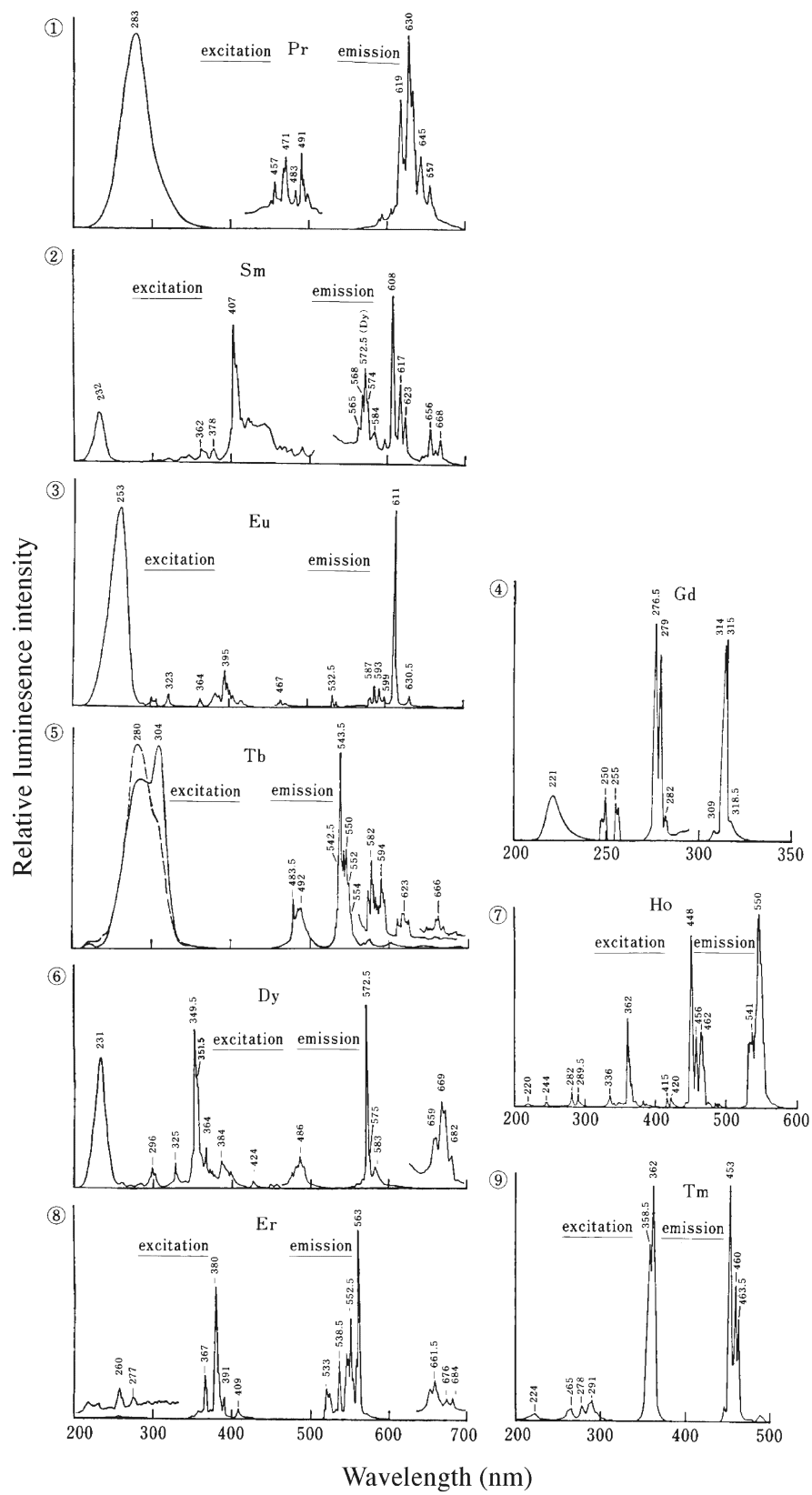


Figura 7: Espectros de excitação e emissão de vários íons trivalentes de terras raras dopando Y_2O_3 em concentração de 0,1 % molar, exceto para Er^{3+} (1 % molar). Fonte: [6]

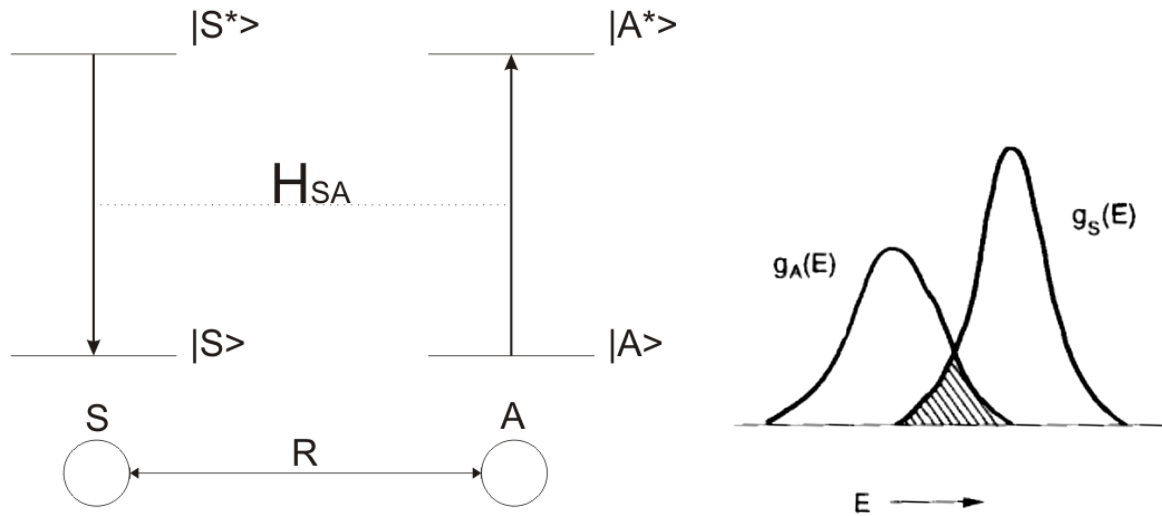


Figura 8: Transferência de energia entre os centros S e A distantes de R . Em (a) é apresentado um esquema de níveis de energia, sendo H_{SA} a interação entre os centros. Em (b) uma ilustração da sobreposição dos espectros de emissão e absorção de S e A respectivamente. Fonte: [9]

taxas apenas são observadas quando for permitida a transição de dipolos elétricos.

Mas pode-se perguntar qual é a ordem de grandeza dessa distância R . Para tanto vamos definir uma distância característica R_c , que será a distância tal que a taxa de transferência de energia é igual à taxa de decaimento radiativo no centro S . Quando a distância for menor que R_c a transferência será predominante, e quando $R > R_c$ a transição radiativa no próprio centro S dominará. R_c varia em torno de 5 Å e 30 Å [9].

A distância R_c será maior para sobreposição do espectro de emissão estreito em S e do espectro de absorção tipo banda larga em A em comparação com a sobreposição do espectro de emissão de banda larga em S e de absorção estreita em A [9]. O processo de transferência diminui o tempo de vida da excitação em S , podendo ser usado para diminuir o atraso na emissão em certos materiais. Um caso bem conhecido dessa transferência de energia que diminui o atraso na luminescência e até pode aumentar a luminescência do material é: $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ [6].

Transferência radiativa de energia

Um outro processo possível para transferência de energia é por meio de emissão radiativa no centro S e absorção dessa energia no centro A . Esse processo também depende fortemente do casamento espectral de emissão e absorção dos centros S e A e é chamado de relaxação cruzada (*cross relaxation*) [14].

Transferência de energia entre centros luminescentes iguais

Quando se trata de transferência de energia entre íons do mesmo elemento, a taxa de transferência pode ser bastante alta e a transferência de energia é chamada de transferência de energia ressonante. Esse efeito é resultado de um ótimo casamento espectral entre os centros do mesmo elemento. Nesse caso, uma transição de energia pode ser seguida de outras transições, levando a excitação para centros distantes. Esse fenômeno é chamado de migração de energia, e é acentuado quando a concentração desse íons no composto for alta. Uma possível consequência desse fenômeno é a diminuição da luminescência. Se, no caminho percorrido na migração, a energia de excitação for transferida para um sítio de mitigação, (*quenching site*), ocorrerá desexcitação não radiativa. Esses sítios de mitigação são impurezas ou defeitos na rede. A concentração dos centros luminescentes onde esse fenômeno passa a ser dominante é chamada de concentração mitigadora (*concentration quenching*) [9].

Dessa forma, dois processos competem na luminescência de terras raras relativa a concentração desses íons na matriz. O aumento da concentração do ativador favorece esse processo de migração de energia podendo levar à diminuição de luminescência. No entanto, a diminuição da concentração dos centros luminescentes diminui a luminescência total. Consequentemente, existe um ótimo de concentração, tipicamente entre 1 e 5 % molar, para a maioria dos elementos de terras raras [6].

3 Raios X

Neste capítulo, vamos discutir propriedades importantes dos raios X, que são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda dentro da faixa de 2 *nm* a 0,00001 *nm*. Dividiremos este capítulo em duas partes: a produção de raios X e a sua interação com a matéria. O contraste entre os raios X absorvidos diferentemente por materiais diferentes é a quantidade que nos dará informações sobre o objeto irradiado. Além disso, a própria foto luminescência dos materiais cintiladores é o resultado da absorção de fótons de raio X. Como a absorção depende, dentre outras coisas, da energia desses fótons, deveremos entender como é produzido essa radiação e com o que a energia desses fótons está relacionada. Por esses motivos, este capítulo é essencial no entendimento do funcionamento de sistemas de imageamento de raios X, bem como de filmes cintiladores.

3.1 Produção de raios X

A produção de raios X é feita por meio da desaceleração de elétrons em um alvo metálico. Dentro de um tubo em vácuo, elétrons bombardeiam um catodo de metal por meio de uma tensão, de dezenas de *kV*, aplicada entre o catodo e o anodo, veja Figura 9. Na desaceleração dos elétrons, ao chocarem com o metal, um espectro contínuo de radiação X, chamado *bremstrahlung*, é produzido. A Figura 10 ilustra tal fenômeno. Uma característica desse espectro é que a energia máxima do fóton produzido é exatamente a tensão aplicada multiplicada pela carga do elétron. Isso pode ser deduzido da seguinte forma:

$$\sum_i n_i h\nu_i = \sum_i \frac{n_i hc}{\lambda_i} = K - \tilde{K}, \quad (3.1)$$

sendo n_i o número de fótons de raio X produzidos com frequência ν_i , comprimento de onda λ_i e energia $h\nu_i$, devido a desaceleração de um elétron com energia cinética inicial K e final \tilde{K} . Veja que K máximo é a diferença de potencial entre o catodo e anodo (tensão aplicada) multiplicado pela carga do elétron, i. e., a energia cinética do elétron que estava fracamente ligado ao catodo. A energia máxima do fóton produzido, ou o comprimento

de onda mínimo dessa radiação, acontece quando o elétron é completamente desacelerado, $\tilde{K} = 0$, produzindo apenas um fóton. Como a tensão aplicada entre o catodo e o anodo é V , teremos a seguinte energia máxima para o fóton de raio X:

$$h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = eV, \quad (3.2)$$

logo:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV}. \quad (3.3)$$

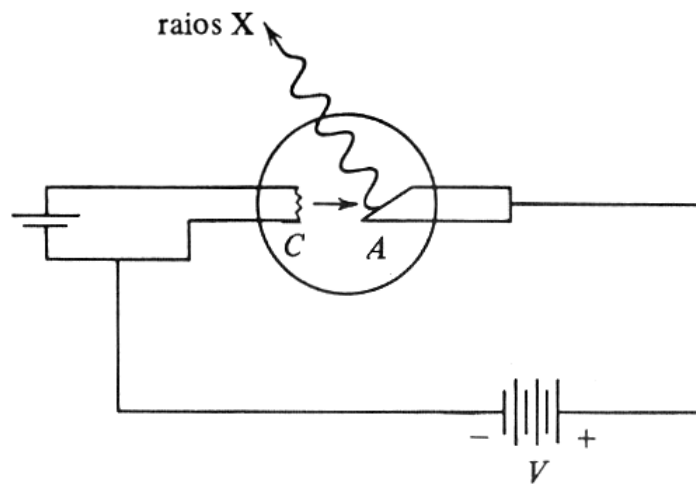


Figura 9: Ilustração esquemática de um tubo de raios X. Fonte: [7]

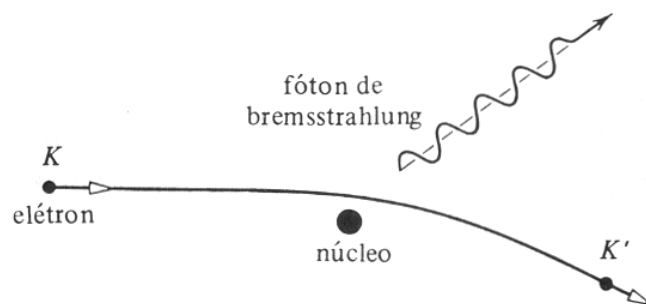


Figura 10: Processo de *bremsstrahlung* responsável pela produção do espectro de raios X contínuo. Fonte: [7]

A Figura 11(a) ilustra tal espectro contínuo, *bremsstrahlung*, de raios X produzidos. Concluimos, assim, que a energia máxima do espectro de *bremsstrahlung* é independente do material.

Quando os elétrons bombardeados interagem com os átomos do catodo, elétrons de caroço desses átomos podem ser excitados ou até removidos do material. Na desexcitação

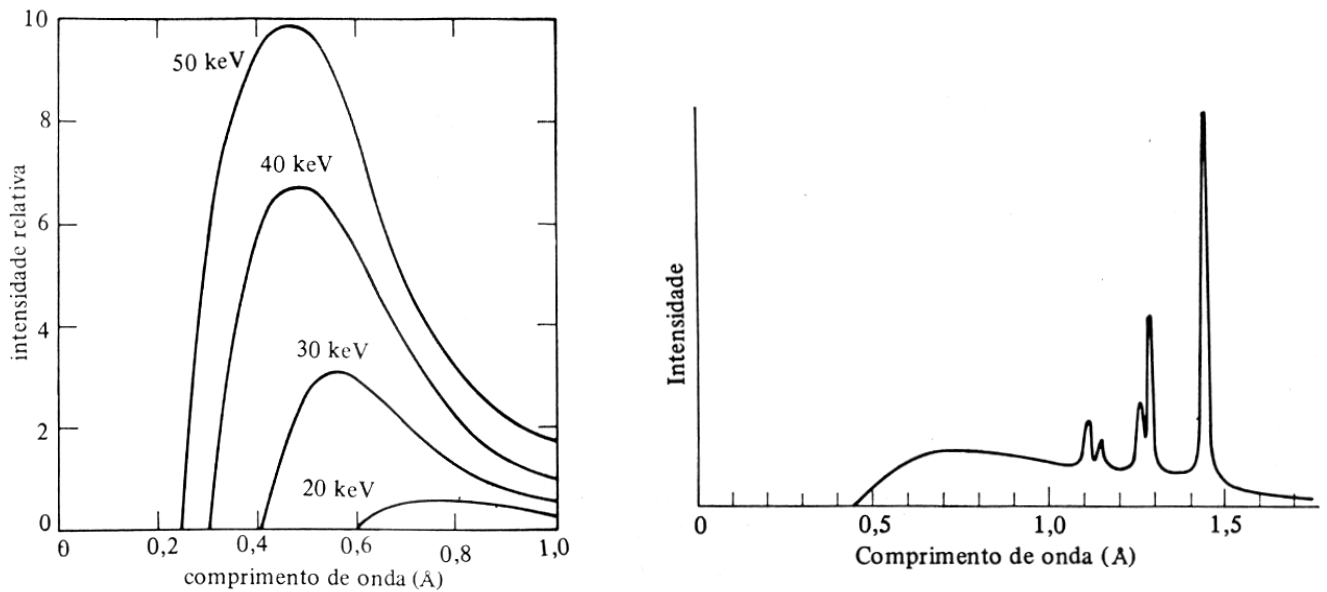


Figura 11: Em (a) o espectro contínuo de raio X emitido de um alvo de tungstênio, para quatro valores diferentes da energia dos elétrons incidentes. Em (b) um espectro de raio X típico. As linhas são radiações características do átomo do anodo e o contínuo provem do *bremstrahlung*. Fonte: [7]

desses elétrons, fótons de raio X com energia discreta serão produzidos e são chamados de radiação característica. Essas linhas de energia serão sobrepostas ao *bremstrahlung*, o que está ilustrado na Figura 11(b). Veja que a energia dessas linhas de radiação característica depende apenas do material do catodo, isso é, da energia dos orbitais dos átomos do alvo, como esquematizado na Figura 12. Observe que nem todas as transições são permitidas. Apenas as transições de dipolo elétrico que respeitem as seguintes regras de seleção poderão ocorrer.

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1, \\ \Delta j &= 0, \pm 1.\end{aligned}\tag{3.4}$$

Diferentemente do capítulo anterior, estamos usando letras minúsculas para representar os momentos angulares pois estamos tratando apenas dos estados. Também assim seria se estivéssemos tratando do átomo de hidrogênio com apenas um elétron. Na subseção do capítulo anterior 2.4.3, estávamos tratando de átomos com mais de um elétron.

Na notação espectroscópica usual, o número quântico $n = 1, 2, 3, 4, 5\dots$ será especificado por letras maiúsculas: $K, L, M, N, O\dots$ respectivamente. A transição $K \rightarrow L$ é chamada de $K\alpha$, a transição $K \rightarrow M$ é chamada de $K\beta$, a transição $L \rightarrow M$ é chamada de $L\alpha$, e assim por diante. Um outro sub índice numérico é usado para diferenciar por exemplo as transições $K\alpha$ entre o estado fundamental e os estados L com $j = 1/2$ e $j = 3/2$. A de maior intensidade recebe o sub índice 1, a de segunda maior intensidade recebe o sub índice 2, e assim por diante. Assim, $K\alpha_1$ designa a transição $K_{(l=0, j=1/2)} \rightarrow L_{(l=1, j=3/2)}$ e

$K\alpha_2$ a transição $K_{(l=0,j=1/2)} \rightarrow L_{(l=1,j=1/2)}$.

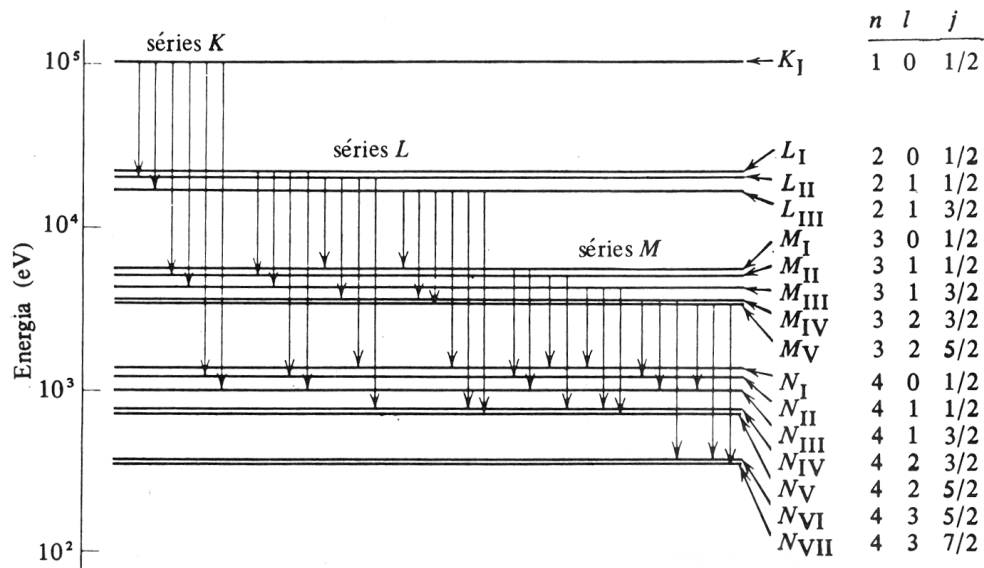


Figura 12: Níveis de energia de raio X para o átomo de urânio e suas transições permitidas. A energia do estado fundamental é mais alta pois se refere ao buraco. Fonte: [7]

Quando a tensão entre o catodo e o anodo for suficientemente grande para excitar as principais linhas de radiação característica, a linha correspondente à transição $K\alpha_1$ será a de maior intensidade pois se trata da transição mais provável. As razões das intensidades das linhas correspondentes às transições $K\alpha_2$, $K\beta_1$ e $K\beta_2$, que são as outras 3 mais intensas, e a intensidade da linha $K\alpha_1$ são iguais a 0,4992; 0,2896; 0,0617 para o catodo de Ag , que será usado no nosso trabalho, à tensão de 41 kV [16], veja Tabela 2.

Essas linhas referentes às transições $K\alpha$ são várias ordens de magnitude mais intensas que o espectro de *bremsstrahlung* [17]. Porém, a razão entre o número de fótons produzidos de energia característica e o número total de fótons de raio X produzidos não é tão grande e aumenta com a diferença entre a tensão entre os eletrodos V e a tensão mínima para se produzir radiação característica V_k . Para se ter uma ideia, essa razão é igual a 0,05 para o alvo de tungstênio sob tensão de $V = 80 kV$ e aumenta para 0,10 quando a tensão sobe para $V = 100 kV$.

A dependência entre a intensidade da linha $K\alpha$ e a diferença entre a tensão aplicada V e a tensão mínima V_k necessária para se produzir tais linhas foi estudada por D. L. Webster e colegas em 1933 [18]. Essa relação é dada por:

$$I(U) = \mathcal{K}(U - 1)^{n(V)}, \quad \text{onde : } U = \frac{V}{V_k}, \quad (3.5)$$

sendo \mathcal{K} uma constante, e n uma função de V que varia 2,0 para $U = 0$ a 1,3 para $U = 7$,

Tabela 2: Emissão da série K para o alvo de prata em comprimento de onda e energia, e suas respectivas intensidades relativas à intensidade da emissão $K\alpha_1$ quando a tensão aplicada no tubo é de 41,0 kV. [19, 16]

Transição	Comprimento de onda (Å)	Energia (keV)	Intensidade relativa da emissão
$K\alpha_2$	0,56377	21,99	0,4992
$K\alpha_1$	0,55936	22,16	1,0000
$K\beta_1$	0,49701	24,95	0,2896
$K\beta_2$	0,48701	25,46	0,0617

como exemplo.

A intensidade de um feixe de raios X é a potência que atravessa uma unidade de área. Assim, ela é linearmente proporcional ao número de fótons de raios X que atravessa uma unidade de área por unidade de tempo. Como ao se aumentar o número de elétrons que bombardeiam um alvo aumenta-se proporcionalmente o número de fótons criados, a intensidade do feixe de raios X é linearmente proporcional à corrente entre o catodo e o anodo no tubo de raios X, para uma tensão aplicada fixa. Porém, uma relação entre a tensão aplicada no tubo e a intensidade do feixe de raios X produzido é bem mais complexa. Deve-se lembrar que, na desaceleração, cada elétron pode gerar vários fótons de raios X. Dessa forma, ao aumentar a tensão aplicada aumenta-se a energia média dos fótons gerados e o número de fótons, que é a integral da curva do espectro de emissão (veja Fig. 11(a)). Quando ao aumentar a tensão passa-se a produzir radiação característica, o número de fótons gerados terá um aumento abrupto.

3.2 Absorção e espalhamento de raios X

A atenuação de raios X por um material respeita a lei de Beer 2.4:

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z}, \quad (3.6)$$

onde μ é o *coeficiente de absorção linear total* que depende fortemente do comprimento de onda da radiação e da natureza do material absorvedor. É usual encontrar essa relação em função do *coeficiente de absorção de massa* μ/ρ que não depende do estado físico do material e nem da temperatura [15]:

$$I(z) = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho z}, \quad (3.7)$$

onde ρ é a densidade do material. Para uma aproximação, o coeficiente de absorção de massa é aditivo sobre os elementos que o constituem [19]:

$$\mu/\rho = \sum_i g_i(\mu/\rho)_i, \quad (3.8)$$

sendo g_i a fração da massa correspondente ao elemento i . Podemos definir o *coeficiente de absorção atômico* ou *secção de choque para absorção atômica* da seguinte forma:

$$(\mu_a)_i = (\mu/\rho)_i(A_i/N), \quad (3.9)$$

onde A_i é a massa atômica do elemento i e N o número de Avogrado. Sendo assim, temos:

$$\mu = \frac{1}{V} \sum_i n_i(\mu_a)_i, \quad (3.10)$$

sendo n_i o número de átomos do elemento i no volume V . Para cristais, V pode ser o volume da célula unitária e n_i o número de determinado elemento dentro da célula.

Dois efeitos ocorrem simultaneamente na atenuação dos raios X por um material [19]. O primeiro efeito é a chamada *absorção foto eletrônica* ou *absorção real* que ocorre quando um elétron de caroço do átomo irradiado absorve a energia do fóton de raio X fazendo-o saltar para um estado eletrônico desocupado de camadas externas ou até mesmo arrancando-o do átomo. Nesse caso, a diferença entre a energia absorvida e a energia mínima para se arrancar este elétron será a energia cinética desse. O *coeficiente de absorção linear fotoelétrica* τ é também chamado de *coeficiente de absorção fluorescente*. O segundo efeito é o espalhamento, e ocorre quando o fóton de raio X é defletido de sua direção incidente devido ao choque com um átomo ou elétron, perdendo ou não energia nessa interação. μ_{esp} é o *coeficiente de espalhamento linear*. Dessa forma, o coeficiente de absorção linear total é dado por:

$$\mu = \tau + \mu_{esp}. \quad (3.11)$$

Na maioria dos casos, a contribuição do espalhamento na atenuação dos raios X é muito menor que a contribuição da absorção. Por exemplo, a razão entre μ_{esp} e τ é de 1/167 para o cobre sob radiação de $\lambda = 1,24 \text{ \AA}$ [19, 15].

O coeficiente de absorção linear foto eletrônica τ varia não suavemente com o comprimento de onda da radiação incidente, como representado na Figura 13. Isso acontece porque o elétron só poderá saltar de nível eletrônico caso o fóton de raio X incidente tiver energia superior ou suficiente para promover tal transição. Além disso, a probabilidade dessa transição ocorrer é indiretamente proporcional à diferença entre a energia do fóton

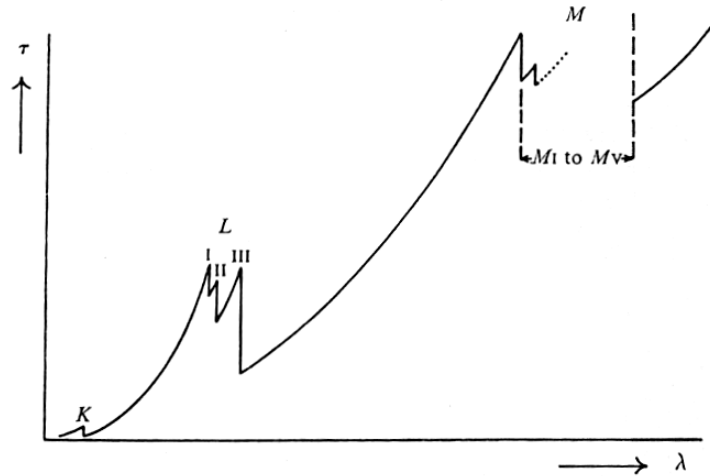


Figura 13: Diagrama representativo do coeficiente de absorção foto eletrônica em função do comprimento de onda do raio X absorvido, mostrando a borda de absorção K, L e M. Fonte: [19]

e a diferença de energia entre esses estados eletrônicos [19].

O íon que absorveu um ou mais fótons de raio X voltará para o estado de mais baixa energia, podendo nesse processo emitir fótons de raio X menos energéticos (radiação característica secundária). A contribuição para a intensidade do feixe de raios X primário pode ser desconsiderada pois sua emissão é radial em $4\pi \text{ rad}$.

Existem dois tipos de espalhamento de raios X: o *espalhamento Compton* (ou *espalhamento incoerente*) e o *espalhamento Rayleigh* (ou *espalhamento coerente*) [19]. Para não confundirmos com o espalhamento Rayleigh introduzido no subcapítulo 2.1 chamaremos esse último de espalhamento coerente.

No espalhamento Compton, o fóton de raio X interage com um elétron do átomo absorvedor. Parte da energia é transferida para o elétron e o comprimento de onda do fóton de raio X resultante é maior. Para esse espalhamento, não há fenômeno de interferência entre os vários fótons de raio X espalhados por diferentes elétrons do material, justificando o nome de espalhamento incoerente. A seção de choque Compton σ_{comp} é aproximadamente proporcional ao número atômico Z [19, 20]. σ_{comp} é, também, proporcional ao comprimento de onda da radiação incidente, mas varia mais lentamente com λ que a seção de choque de espalhamento coerente e a seção de choque de absorção foto eletrônica.

O espalhamento coerente resulta da colisão entre o fóton de raio X e o átomo como um todo. O fóton espalhado terá a mesma energia do incidente, pois se trata de uma colisão elástica, mas sua direção de propagação será afetada. A seção de choque de espalhamento

coerente diminui com a diminuição do comprimento de onda do fóton incidente. Esse espalhamento em questão aumenta com o número atômico, mas de forma mais lenta que a absorção foto eletrônica. Dessa forma, o espalhamento coerente é relativamente mais importante para átomos de menor Z [20]. O espalhamento coerente dá origem aos efeitos de interferência de raios X. Os vários fótons espalhados por vários átomos posicionados periodicamente combinam-se coerentemente. Assim sendo, a intensidade de raios X espalhados em uma determinada posição não é aditiva sobre os elementos do material. Porém, para materiais que não sejam monocristais, podemos esperar que a relação 3.8 ainda vigore aproximadamente [19, 20].

4 *Filmes Cintiladores*

Neste capítulo, primeiramente, vamos apresentar os principais sistemas de imageamento de raios X usados na área médica. Em seguida, procuraremos escolher o material mais adequado para o sistema de imagem proposto baseando-nos nas principais propriedades de filmes cintiladores. Por ultimo, detalharemos as características mais importantes do material cintilador escolhido ($Gd_2O_2S : Eu$).

4.1 Sistemas de radiografia digital

A radiografia digital é um tipo de imageamento de raios X que produz uma imagem digital. Tem como princípio o contraste entre partes do objeto que absorvem o raio X de forma diferente. Assim, ao atravessar esse objeto, os raios X transmitidos carregam as informações da composição e estrutura macroscópica dele. Diversos sistemas convertem essa informação em imagem digital. Como esquematizado na Figura 14, a radiografia digital é primeiramente dividida em dois grupos: *radiografia computadorizada* e *radiografia direta*. Esse ultimo grupo ainda pode ser dividido em dois outros que referem a forma de conversão de raios X em cargas elétricas: *conversão direta* e *conversão indireta*. Esses sistemas serão discutidos a seguir.

Radiografia computadorizada

A radiografia computadorizada é dividida em duas etapas. Na primeira, ao absorver o raio X, os elétrons do cintilador são excitados para estados metaestáveis, e a energia fica armazenada por horas. A segunda etapa consiste no processo de leitura que deve ser feito logo depois da exposição aos raios X, pois a energia armazenada decai lentamente no tempo. O filme é escaneado irradiando-o, *pixel* por *pixel*, com um feixe de *laser* de comprimento de onda apropriado. Assim, a energia armazenada é liberada radiativamente em comprimento de onda diferente do *laser*. Esta luz é, então, coletada por fotodetectores e transformada em imagem digital. O tempo

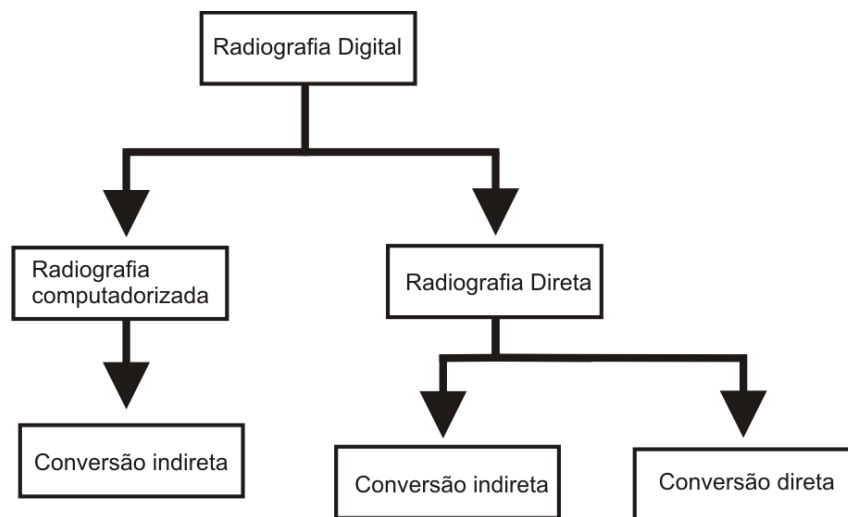


Figura 14: Esquema de sistemas de imageamento de raios X

para leitura de cada filme é de 30 s aproximadamente, e a qualidade de imagem produzida por esse sistema de imageamento é inferior à dos sistemas de radiografia direta [2].

Radiografia direta

Por *Radiografia direta* estamos nos referindo aos sistemas onde o processo de leitura ocorre simultaneamente ao processo de exposição aos raios X.

Conversão direta - Na radiografia direta com conversão direta é necessário um semicondutor que converta fótons de raios X em cargas elétricas livres. Os materiais mais usados para esse fim são: selênio amorfo, óxido de chumbo, iodeto de chumbo, iodeto de mercúrio, brometo de tálio e compostos de gadolínio [2]. O detector deve ter a dimensão do objeto imageado pois é muito difícil, talvez ainda impossível, convergir os raios X por meio de uma óptica refractiva para objetos grandes. A resolução espacial será basicamente determinada pelo tamanho do *pixel*, que costuma ser da ordem de 100 μm .

Conversão indireta - A radiografia direta com conversão indireta consiste no sistema de imageamento baseado em dois processos: o de conversão de parte da energia dos raios X em luz visível, e o processo de conversão dos fótons de luz visível em sinal elétrico que formará a imagem digital, como ilustrado na Figura 15 [2]. Como o sensor de imagem (CCD ou CMOS) não pode ter as dimensões do objeto imageado, usa-se lentes ópticas para projetar a imagem no sensor.

Radiografia Direta com Conversão Indireta

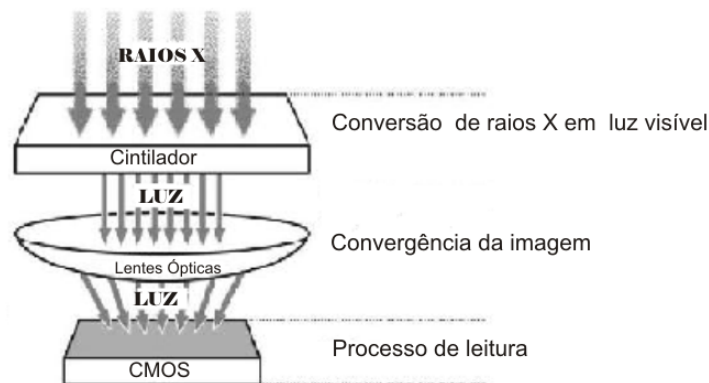


Figura 15: Sistema de imageamento escolhido: radiografia direta com conversão indireta. Fonte: [2]

4.1.0.1 Escolha do sistema

Analisando a relação custo X benefício e considerando a complexidade técnica de cada sistema, bem como dos recursos disponíveis, escolhemos, neste trabalho, o *sistema de radiografia direta com conversão indireta*. Nele usaremos um sensor de imagem CMOS (Icam V100 - 1,3MP - B&W) fornecido pela empresa *Invent Vision*, equipado com uma lente óptica macro (SENKO ADL, modelo HFA0614, c 1/2", 1 : 1.4, 6.0 mm). Esse sensor CMOS também segue a premissa do projeto de se produzir um sistema de radiografia digital de baixo custo. O desenvolvimento do filme cintilador, que é um componente desse sistema, será o foco deste trabalho, como exposto no Capítulo 1.

4.2 Propriedades de filmes cintiladores

Para escolher o material cintilador mais adequado ao sistema de imageamento proposto, vamos apresentar as principais propriedades de cintiladores. Baseando-nos nessas, compararemos quantitativamente os materiais cintiladores mais comuns e significativos. Algumas dessas propriedades referem não somente aos materiais cintiladores mas também aos filmes propriamente. Esperamos, então, que ao nos basear nessas propriedades possamos escolher tanto o material cintilador como o filme a ser produzido por esse.

4.2.1 Eficiência na conversão de raios X em luz visível

Um fóton de raio X, ao interagir com o cintilador, pode produzir várias excitações no material [9]. Assim sendo, a eficiência fotoluminescente é definida pela razão entre o número de fótons produzidos N_f e a energia do fóton incidente E_X (normalmente em MeV) [21]. N_f pode ser dado como função da energia E_{eh} média necessária para se criar um par elétron-buraco ($e-h$) da seguinte forma:

$$N_f = N_{eh}SQ = \frac{E_X}{E_{eh}}SQ, \quad (4.1)$$

onde S é a eficiência de transporte/transferência do par e-h para o centro luminescente, e Q o rendimento para o processo final de luminescência. Veja que E_{eh} é maior que a energia de *gap* E_g ($E_{eh} = \beta E_g$, onde β costuma variar entre 3 e 7 para a maioria dos materiais cintiladores [9]). A diferença entre essas energias é perdida na forma de vibrações na rede.

Dessa forma, a eficiência na conversão de raios X em luz visível, para o cintilador, é dada por:

$$\frac{N_f}{E_X} = \frac{1}{E_{eh}}SQ = \frac{SQ}{\beta E_g}. \quad (4.2)$$

Note que a eficiência fotoluminescente é inversamente proporcional à energia de *gap*.

4.2.2 Transparência

A transparência do material bem como do filme produzido com ele é crítica, pois o fóton de luz visível produzido em um ponto do filme cintilador deve atravessar o restante do filme eficientemente. O efeito óptico que leva à atenuação da luz visível ao percorrer o material - a extinção da luz - foi discutidos no Capítulo 2. Assim, para que a transparência do material seja alta a absorção e o espalhamento devem ser minimizados.

A absorção da luz visível no material é intrínseca a ele. Geralmente, em semicondutores com *gap* largo e sem concentrações consideráveis de impurezas ou defeitos que levam a excitação de elétrons com luz visível, o coeficiente de absorção é aceitavelmente pequeno dentro dessa faixa. Nesses, quando apresentados em forma de *bulk*, a luz atravessa quase sem ser atenuada por distâncias da ordem de milímetros.

O espalhamento, entretanto, não depende tão somente das propriedades intrínsecas do material. Causado pela variação do índice de refração por centros espalhadores de tamanho da ordem do comprimento de onda da luz ou menores, o espalhamento é a característica mais notável dos filmes cintiladores produzidos por cintiladores em forma

de grãos. Devido tanto ao espalhamento pelos próprios grãos como também devido à porosidade resultante do processo de fabricação do filme, o espalhamento de luz visível é o alvo para otimização da transparência do filme cintilador.

Outro fator que influencia a transparência do filme é a espessura desse. Se o filme fosse muito espesso, toda a luz produzida seria absorvida e espalhada pelo mesmo. Assim sendo, quanto mais fino o filme maior a transmissividade da luz visível por ele. Porém, deve-se lembrar que se o filme for muito fino, pouco raio X será convertido em luz. Essa competição entre esses efeitos será melhor discutida no Capítulo 5, onde buscaremos otimizar a espessura do filme.

4.2.3 Capacidade de atenuar os raios X (*stopping power*)

Fótons de raio X não absorvidos pelo filme cintilador podem ser absorvidos pelo fotodiodo no detector de imagem gerando ruído e possíveis danos permanentes. Por esse motivo, a capacidade de um filme cintilador de atenuar os raios X é de grande importância pois reflete na estabilidade do sistema e na qualidade de imagem produzida por esse.

A capacidade de atenuar os raios X depende da densidade ρ do material do filme cintilador bem como do número atômico efetivo Z_{ef} dado por:

$$Z_{ef} = \sum_i^{2,94} \sqrt{q_i \times (Z_i)^{2,94}}, \quad (4.3)$$

onde q_i é a razão do número de elétrons associados ao elemento i em relação ao número total de elétrons do composto, e Z_i o número atômico de cada elemento [22]. Na Tabela 4, estão listados valores de ρZ_{ef}^4 pois esta grandeza é proporcional à absorção de raios X pelo material [21].

4.2.4 Tempo de decaimento da luminescência e persistência (*afterglow*)

A cinética da resposta luminosa de um cintilador tem efeito direto na qualidade de imagem. Ao cessar a radiação X incidente, a luz visível produzida pelo cintilador ainda leva certo tempo para se extinguir. Essa intensidade da luz produzida remanescente decai exponencialmente no tempo como:

$$I(t) \propto e^{(-t/\tau)}, \quad (4.4)$$

onde τ é o *tempo de decaimento* [23]. Essa grandeza é intrínseca ao material cintilador e está relacionada com o tempo dos processos de relaxamento e recombinação de par e-h na luminescência. Por exemplo, o tempo de decaimento no processo de luminescência relacionada à transição radiativa $4f \rightarrow 4f$ é da ordem de *ms*.

Os elétrons ou buracos criados na excitação podem ser armadilhados em estados metaestáveis devido a impurezas, levando à emissões muito depois de cessada a excitação e de forma não prevista pela equação 4.4. Esse processo é chamado de *persistência* (*afterglow*) e é definida como a intensidade residual de luz após certo período (normalmente da ordem de alguns *ms*) em comparação com a intensidade em $t = 0$. A persistência depende também do tempo em que o cintilador ficou exposto à radiação.

Para aplicações onde o objeto imageado não esta parado, como na área médica, baixo tempo de decaimento e persistência são características obrigatórias do filme cintilador. Quando o objeto imageado se movimenta na frente do filme, a intensidade de raio X que atravessa o objeto em dado ponto variará no tempo. Assim, caso o tempo de decaimento e persistência não forem baixos o bastante, a resolução da imagem será prejudicada. A imagem ficará embaçada.

4.2.5 Casamento espectral entre a luz emitida e a resposta espectral do detector

Para o sistema de imageamento proposto, o comprimento de onda da luz emitida pelo cintilador é um dado importante. Esse deve estar dentro da faixa de maior sensibilidade do fotodetector. Quanto mais próximo estiver o máximo do espectro de emissão do máximo da resposta espectral do detector maior será o sinal correspondente à intensidade de luz efetiva detectada pelo sistema [23].

Sistemas de detecção de luz visível mais comuns, baseados em silício amorfo e silício cristalino, são mais sensíveis na faixa de 500 *nm* a 1000 *nm* [23]. Os sensores CMOS monocromáticos, que serão usados neste trabalho, tem usualmente uma curva de resposta com máximo no vermelho/infravermelho próximo (Fig. 16). Dessa forma, a luminescência vermelha do íon trivalente Eu^{3+} se destaca.

4.2.6 Resolução espacial do filme

A resolução espacial do filme cintilador está diretamente relacionada com sua espessura, transparência e tamanho de grãos (no caso do filme ser particulado). Todos os

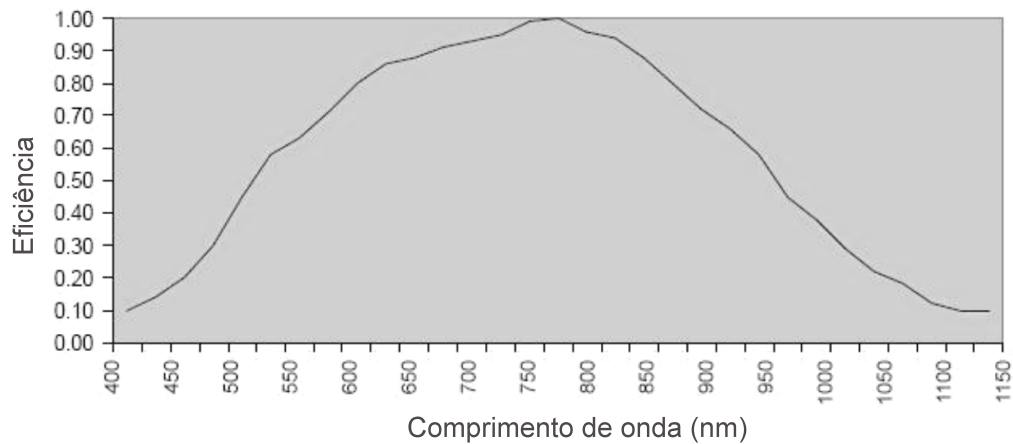


Figura 16: Resposta espectral do sensor CMOS 9121

fatores que aumentam a transparência do filme irão consequentemente aumentar a resolução espacial desse. A qualidade de imagem produzida pelo sistema será ditada, em parte, pela resolução espacial do filme cintilador. Esses conceitos serão melhor explicados na seção 6.7.

4.2.7 Homogeneidade do filme

A homogeneidade do filme é uma característica de grande importância principalmente quando se trata de filmes particulados. A resolução espacial do filme está relacionada com a homogeneidade desse. Uma mesma intensidade de raios X deve gerar a mesma intensidade de luz produzida em todos os pontos do filme. Assim, deve-se levar em conta essa propriedade na avaliação do método de fabricação do filme.

4.2.8 Estabilidade química

A radiação X é uma radiação ionizante, podendo, então, causar mudanças nas propriedades da matéria. Dessa forma, o material que constitui o filme cintilador deve ser resistente a essa radiação, para que o filme produzido apresente a mesma eficiência de conversão raios X \rightarrow luz visível e mesma resolução espacial após vários anos de uso, o que caracteriza um longo tempo de vida útil. A estabilidade química também pode se referir à higroscopicidade do material cintilador, que em alguns casos impõe sérias restrições ao uso de alguns materiais, aumentando a complexidade de preparação de filmes produzidos com tais materiais que apresentem longo tempo de vida útil.

4.2.9 Linearidade da resposta com respeito à intensidade dos raios X incidentes

A linearidade da resposta à irradiação com raios X leva em consideração a eventual presença de efeitos de saturação na luminescência ou da estabilidade do material à radiação.

4.2.10 Complexidade na produção do material e/ou do filme cintilador

A complexidade de obtenção do material e/ou da produção do filme espesso diz respeito à relação custo-benefício na escolha de certo material ou tecnologia de produção do dispositivo cintilador.

4.3 Comparação entre alguns materiais cintiladores

Na Tabela 4, vamos listar algumas das principais propriedades de alguns dos materiais cintiladores mais utilizados. Os dados foram compilados de uma série de artigos que os reportam [23, 3, 24, 25, 26, 21]. A comparação quanto à resposta luminosa varia muito na literatura com referência ao mesmo material. Procuramos, então, um conjunto de medidas que tivessem alguma consistência. Os compostos com a observação de medição da produção de fótons para raios X entre 60 e 80 keV são os mais significativos para os propósitos deste trabalho.

Na quarta coluna da Tabela 4, (resposta modulada pelo CMOS 9121), estão listados os valores de eficiência fotoluminescente modulada pela resposta espectral do fotodetector que será usado nesse trabalho, considerados por nós, como critério de escolha, a propriedade de maior relevância. Esses valores são as eficiências luminescentes efetivas, onde leva-se em conta o casamento espectral. Os materiais mais bem sucedidos nesse quesito estão listados na Tabela 3. Dentro desse grupo de materiais, o $CsI : Tl$ tem as desvantagens de ser um composto de difícil fabricação, pois se trata de um monocristal, e de ser levemente higroscópico.

Escolhemos, então, o $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ como sendo o material cintilador ideal para a proposta deste trabalho.

Tabela 3: Lista dos quatro materiais com maiores valores de eficiência luminescente modulada pela resposta espectral do fotodetector CMOS 9121 - ou eficiência luminescente efetiva

Posição	Material cintilador	Resposta modulada pelo CMOS 9121 (fótons/MeV)
1°	$Gd_2O_2S : Eu^{3+}$	50.400
2°	$CsI : Tl$	39.600
3°	$Gd_3Ga_5O_{12} : Cr, Ce$	37.600
4°	$Gd_2O_2S : Tb^{3+}$	34.800

Tabela 4: Medidas de algumas das principais propriedades de alguns materiais cintiladores apresentadas nos artigos: [23, 3, 24, 25, 26, 21]

	Máximo de emissão (ef. CMOS 9121) ^b (nm)	Eficiência fotoluminescente (fótons/MeV)	Resposta modulada pelo CMOS 9121 (fótons/MeV)	ρ (g/cm ³)	ρZ_{ef}^2 (10 ⁶)	Atenuação @511 keV (mm)	Tempo de decaí- mento (ns)	Persistência (após 3 ms/100 ms) (%)	Higroscópico
<i>BaHfO₃ : Ce</i>	400 (0,08)	10.000 ^a	800	8,4	142	10,6	25		Não
<i>Bi₄Ge₃O₁₂</i>	480 (0,28)	9.000	2.520	7,1	227	10,4	300		Não
<i>CaHfO₃ : Ce</i>	390 (0,07)	10.000 ^a	700	7,5	139	11,6	40		Não
<i>CaWO₄</i>	420 (0,12)	20.000 ^a	2.400	6,1	89	13,6			Não
<i>CdWO₄</i>	495 (0,38)	20.000 ^a	7.600	7,9	134	11,1	5.000	< 0, 1/0, 02	Não
<i>CsI : Na</i>	420 (0,12)	40.000	4.800	4,51	38	22,9	630		Sim
<i>CsI : Tl</i>	550 (0,60)	66.000	39.600	4,51	38	22,9	800 - 6.000	> 2/0, 3	Levemente
<i>Gd₂O₂S : Eu</i>	628 (0,84)	60.000 ^a	50.400	7,3	103	12,7	0, 85 × 10 ⁶		Não
<i>Gd₂O₂S : Pr</i>	510 (0,42)	50.000 ^a	21.000	7,3	103	12,7	3.000	0, 02/0, 002	Não
<i>Gd₂O₂S : Pr, Ce, F</i>	510 (0,42)	35.000 ^a	14.700	7,3	103	12,7	4.000	< 0, 1/ < 0, 01	Não
<i>Gd₂O₂S : Tb</i>	545 (0,58)	60.000 ^a	34.800	7,3	103	12,7	1 × 10 ⁶		Não
<i>Gd₂SiO₅ : Ce</i>	440 (0,15)	8.000	1.200	6,7	84	14,1	60		Não
<i>Gd₃Ga₅O₁₂ : Cr, Ce</i>	730 (0,94)	40.000 ^a	37.600	7,1	58	14,8	0, 14 × 10 ⁶	< 0, 1/0, 01	Não
<i>LaBr₃ : Ce</i>	358 (0,05)	61.000	3.050	5,3	25,6	21,3	35 (90%)		Sim
<i>LaCl₃ : Ce</i>	330 (0,05)	46.000	2.300	3,86	23,2	27,8	25 (65%)		Sim
<i>Lu₂O₃ : Eu, Tb</i>	611 (0,80)	30.000 ^a	24.000	9,4	211	8,7	> 10 ⁶	> 1/0, 3	Não
<i>Lu₂Si₂O₇ : Ce</i>	380 (0,06)	30.000	1.800	6,2	103	14,1	30		Não
<i>Lu₂SiO₅ : Ce</i>	420 (0,12)	26.000	3.120	7,4	143	11,4	40		Não
<i>LuAlO₃ : Ce</i>	365 (0,05)	12.000	6.00	8,3	148	10,5	18		Não
<i>NaI : Tl</i>	410 (0,10)	41.000	4.100	3,67	24,5	29,1	230		Sim
<i>SrHfO₃ : Ce</i>	390 (0,07)	20.000 ^a	1.400	7,7	122	11,5	40		Não
<i>Y₁₋₃₄Gd_{0,60}O₃ : (Eu, Pr)</i>	610 (0,80)	42.000 ^a	33.600	5,9	44	17,8	1 × 10 ⁶	4, 9/ < 0, 01	Não
<i>YAlO₃ : Ce</i>	350 (0,05)	21.000	1.050	5,5	7	21,3	30		Não
<i>YTaO₄ : Nb</i>	410 (0,10)	40.000 ^a	4.000	7,5	96	11,8			Não

(^a) medido em $\approx 60 - 80$ keV, todos os outros em 662 keV

(^b) são listadas as eficiências do sensor CMOS 9121 no comprimento de onda do máximo de emissão, conforme a Figura 16

4.3.1 Propriedades físicas e eletrônicas do Gd_2O_2S dopado com terras raras (RE^{3+})

O oxissulfeto de gadolínio (Gd_2O_2S) é um cristal iônico com estrutura hexagonal, de grupo de espaço P-3m1, como ilustra a Figura 17. Os parâmetros de rede são: $a = (3,852 \pm 0,001) \text{ \AA}$ e $c = (6,667 \pm 0,002) \text{ \AA}$. Sua densidade é relativamente alta, $7,33 \text{ g/cm}^3$, e o índice de refração real é $n = (2,2 \pm 0,1)$ [27]. Os íons trivalentes de terras raras que entram como dopantes, em concentração da ordem de 1%, substituem o Gd^{3+} na rede. Esse sítio não tem simetria de inversão, possibilitando transições de dipolo elétrico forçadas $4f_i \rightarrow 4f_j$, que é mais intensa que a de dipolo magnético, como discutido previamente na seção 2.4.3 [9].

A estrutura eletrônica do oxissulfeto de gadolínio é bem explicada por M. Raukas [29]. A banda de valência desse material é composta por estados do oxigênio ($2p$) no fundo e por estados do enxofre ($3p$) no topo. Alguns estados $4f$ do Gd também estão imersos nessa banda, mas como esses são blindados da interferência dos íons de seu arredor pelos orbitais $5s$ e $5p$, não apresentam bandas de energia e sim linhas finas. A banda de condução é formada por estados $5d$ do gadolínio cerca de $4,6 \text{ eV}$ acima do topo da BV (energia de *gap*) [30].

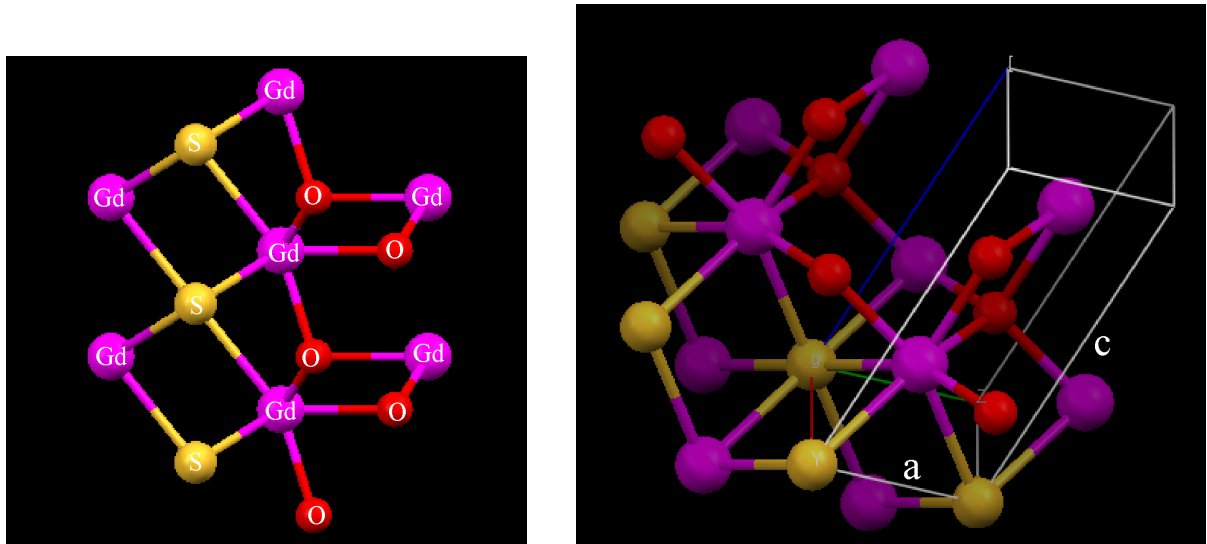


Figura 17: Desenho ilustrativo da estrutura cristalina do Gd_2O_2S (91111-ICSD). Fonte: [28]

Apenas os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} agem de fato como centros luminescentes no Gd_2O_2S [30]. A luminescência do Ce^{+3} , que emite pela transição rápida $5d \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$, não é vista nesse composto pois os estados $5d$ do Ce^{+3} misturam-se com os estados da BC [30, 31]. Porém, como seu estado fundamental está dentro da banda de condução, o Ce^{+3} age como um nível doador profundo capturando buracos da BV. Transferência de energia

para outros íons dopantes como o Tb^{3+} e Pr^{3+} pode ocorrer com alta probabilidade. Por isso, a incorporação desse íon como co-dopante diminui a persistência em $Gd_2O_2S : Pr, Ce$ e $Gd_2O_2S : Tb, Ce$ [30].

Como discutido na seção 2.4.3, o principal mecanismo de excitação dos íons Tb^{3+} e Pr^{3+} é pela transição $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$, enquanto para o Eu^{3+} a excitação por transferência de carga (TC) é predominante [9]. Apesar dos estados $5d$ do Tb^{3+} e Pr^{3+} estarem dentro da BC, o elétron excitado irá relaxar dentro do centro luminescente até ocupar o estado 5D_3 no Tb^{3+} , e os estados 3P_0 ou 1D_2 no Pr . Isso ocorre devido ao fato dos estados eletrônicos $4f$ estarem blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$, como já discutido, e assim a influência do cristal hospedeiro nas transições ópticas $4f_i \rightarrow 4f_j$ é mínima. Só então ocorrerá a transição radiativa de desexcitação para os estados 7F_5 ou 7F_6 no Tb^{3+} e 3H_4 no Pr^{3+} [30]. A excitação por TC nesse composto envolve a transferência de elétron do ânion, estados da BV, para o cátion. Esse ânion deverá ser o oxigênio devido a disposição espacial desse no composto. O cátion é cercado por 4 átomos vizinhos de oxigênio e por 3 átomos de enxofre um pouco mais distantes [30]. No Eu^{3+} , o elétron que estava no estado de transferência de carga irá relaxar com alta probabilidade (10^{11} a $10^{12} s^{-1}$) para ocupar o estado 5D_0 , de onde irá decair radiativamente para o estado 7F_1 , por transição de dipolo magnético, ou para o estado 7F_2 , por transição de dipolo elétrico ($\approx 10^7 s^{-1}$) [32].

As linhas de emissão predominantes no oxissulfeto de gadolínio dopados com os respectivos elementos são: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (627 nm) para Eu^{3+} , $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (515 nm) para Pr^{3+} , e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (550 nm) para Tb^{3+} . Os máximos das bandas de absorção nesses materiais estão em 3,6 eV para a absorção por TC no Eu^{3+} , 3,18 eV e 4,05 eV para a absorção pela transição $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ no Tb^{3+} e Pr^{3+} , respectivamente [30, 33, 6, 34].

No entanto, a excitação dos centros luminescentes no $Gd_2O_2S : TR^{3+}$ não ocorre apenas pela absorção da radiação dentro desses centros. A excitação no Gd^{3+} pode ser transferida eficientemente para os centros luminescentes por mecanismos de transferência de energia discutido na seção 2.4.3 [14]. As energias de absorção desse elemento, tanto por transferência de carga como por transição $4f \rightarrow 5d$, são as maiores dentro do grupo de elementos de terras raras [6]. Devido a sua alta estabilidade no estado fundamental, a diferença entre a energia dos primeiros estados excitados e a energia do estado fundamental é relativamente alta, aproximadamente 3,9 eV [33]. Logo, a excitação nesses estados, 6P_j , tem longo tempo de vida o que resulta em uma maior taxa de transferência de energia. Essa excitação irá migrar entre os íons de Gd^{3+} podendo encontrar um íon ativador no

caminho. Como existem transições eletrônicas de absorção permitidas nos íons de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} correspondente a essa energia de excitação, haverá transferência de energia para o ativador [30].

A Figura 18 ilustra o estado fundamental $4f$ e os primeiros estados excitados dos íons Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} em Gd_2O_2S . Setas contínuas mostram as transições mais intensas enquanto as setas pontilhadas, que ligam os níveis 6P_j do Gd^{3+} a níveis de outros íons, ilustram as transferências de energia.

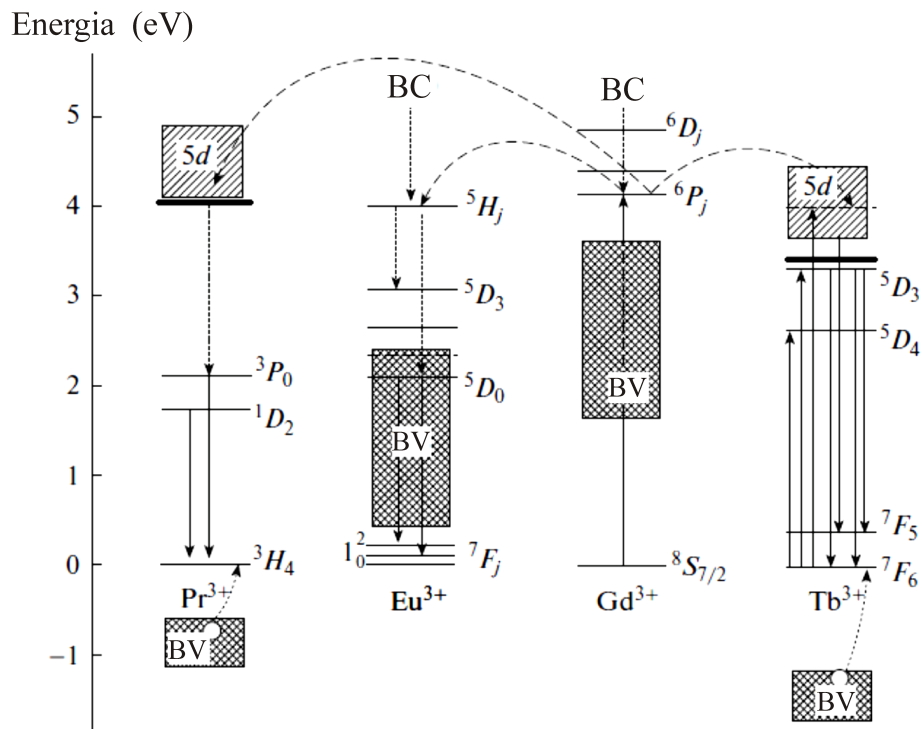


Figura 18: Estado de energia fundamental $4f$ e dos primeiros estados excitados dos íons Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} em Gd_2O_2S . As setas mostram as transições mais intensas. A energia do estado fundamental $4f$ é assumida como zero [30]

Vamos, agora, resumir todo o processo de cintilação do $Gd_2O_2S : Eu^{3+}$. Um fóton de raio X, quando absorvido pelo material, pode criar várias excitações nos orbitais $4f$ do Gd^{3+} e do Eu^{3+} . No Gd^{3+} , o elétron excitado possivelmente irá ocupar um dos estados 6P_j . Como esses estados têm longo tempo de vida, a excitação irá migrar pelos íons de gadolínio por longos caminhos, podendo encontrar algum íon de európio. Daí, a excitação poderá ser transferida para o íon ativador por meio de transferência de energia por interação de troca ou por interação de dipolo elétrico referente ao estado 5H_j do Eu^{3+} . A transferência de energia por luminescência cruzada também poderá ocorrer pois o fóton emitido pela transição ${}^6P_j \rightarrow {}^8S_{7/2}$ no Gd^{3+} pode ser absorvido por transferência de carga no Eu^{3+} . A irradiação por raios X também poderá criar excitações diretamente

no íon de európio principalmente pela banda larga de absorção de transferência de carga. No ativador, o elétron excitado irá relaxar até ocupar o estado 5D_0 e, então, irá decair principalmente para o estado 7F_2 , por transição de dipolo elétrico, emitindo um fóton visível na faixa do vermelho (627 nm) [14, 9, 30]. Veja que a transição de dipolo elétrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é em princípio proibida. Porém, devido a influencia do campo do cristal no sítio ocupado pelo Eu^{3+} , essa transição ocorrerá e em intensidade maior que a transição de dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [11], como pode ser visto na Figura 19.

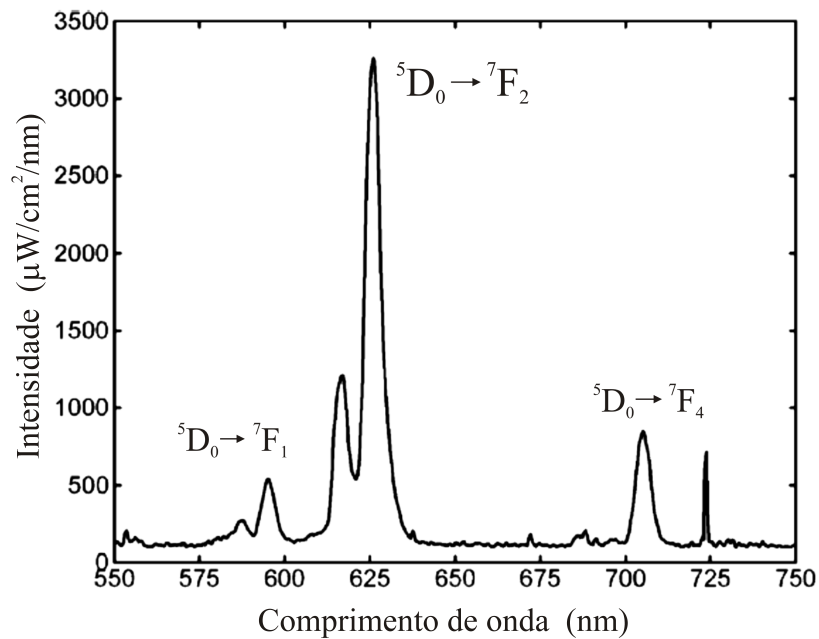


Figura 19: Espectro emissão óptica do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ sob excitação de raios X gerado em tubo de alvo de Mo com tensão de 30 kV [1]

5 *Modelo teórico para luz produzida por um filme espesso cintilador*

Neste capítulo, utilizando a teoria da interação da luz visível com a matéria (desenvolvida no capítulo 2) da interação dos raios X com a matéria (capítulo 3) e as propriedades dos filmes cintiladores (capítulo 4) criaremos um modelo teórico para a intensidade de luz produzida por um filme como função de sua espessura. Com este modelo, poderemos prever a espessura ideal de um filme cintilador conhecendo sua composição e a radiação X de trabalho, bem como prever a influência da diminuição do coeficiente de extinção da luz visível e do coeficiente de atenuação dos raios X na intensidade de luz produzida e na espessura ótima.

5.1 Fenomenologia do filme cintilador

Para melhor descrevermos o fenômeno da transformação de parte da energia da radiação X incidente em luz visível por um filme cintilador, com um olhar macroscópico, iremos considerar esse filme como sendo um conjunto de vários filmes finos, de espessura Δx , sobrepostos. Se fosse composto de apenas um único filme fino, o feixe de raios X chegaria nele com intensidade máxima, igual à intensidade incidente I_{xray0} , e a luz visível gerada por esse não seria absorvida por nenhum outro filme, chegando com intensidade máxima, I_{luz0} , do outro lado. Caso o filme cintilador fosse composto por duas camadas finas, a primeira receberia o feixe de raios X com intensidade I_{xray0} , mas a luz gerada por ela seria atenuada pela outra camada. A segunda camada receberia o feixe de raios X atenuado pela primeira, mas a luz gerada por ela seria entregue com a intensidade máxima, por não ser mais atenuada. Caso o filme fosse composto por três camadas finas, a primeira receberia o feixe de raios X não atenuado, e a luz gerada por ela seria ainda atenuada por mais duas camadas. A segunda camada receberia o feixe de raios X atenu-

ado pela primeira, e a luz gerada por ela seria atenuada pela última camada. A terceira camada receberia o feixe de raios X atenuado pelas duas camadas anteriores, mas a luz gerada por ele não seria mais atenuada. A Figura 20 ilustra esse terceiro caso. Assim sendo, cada camada fina age como atenuador de luz e raios X, além de transformar parte da energia de raios X em luz visível.

No princípio, a intensidade de luz produzida pelo filme cintilador, I_{filme} , aumenta com o acréscimo de filmes finos, i. e., com o aumento de sua espessura. Porém, ao se exceder uma espessura ótima, o acréscimo na I_{filme} produzido pelo filme fino adicionado será menor que a diminuição de I_{filme} devido a sua atenuação da luz gerada por todos os outros filme que o precedem.

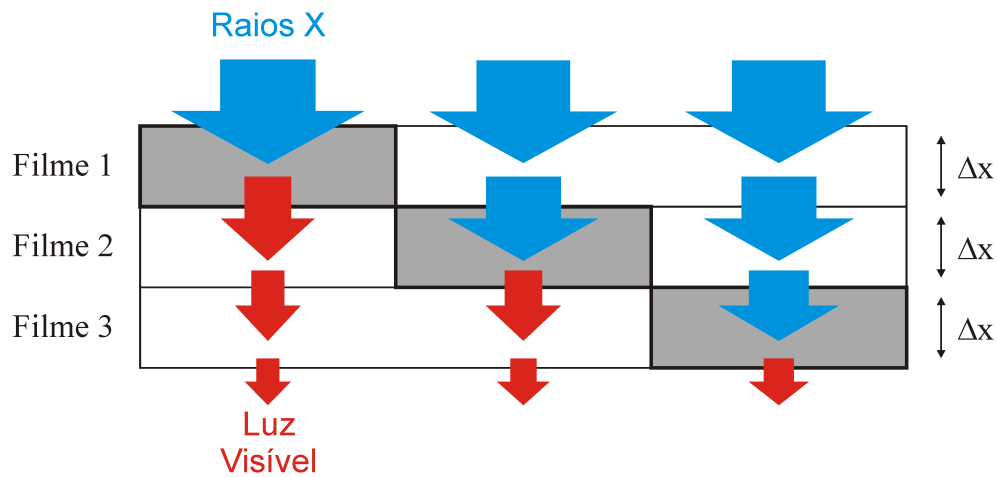


Figura 20: Ilustração esquemática da conversão raios X \rightarrow luz visível feita por um filme cintilador composto de três filmes finos de espessura Δx . A magnitude da radiação é ilustrada pela espessura de cada seta. As setas em azul representam o feixe de raios X, enquanto as setas em vermelho representam a luz visível

5.2 Atenuação de raios X e de luz visível, e a conversão raios X \rightarrow luz visível

A atenuação dos raios X foi discutida na seção 3.2, e é dada pela expressão a seguir:

$$I_{xray} = I_{xray0} \cdot e^{-\mu z}, \quad (5.1)$$

sendo I_{xray0} a intensidade do feixe de raios X incidente e I_{xray} a intensidade do feixe de raios X após atravessar o material com coeficiente de absorção linear total μ e espessura z .

A atenuação da luz foi abordada na seção 2.3. Aqui, vamos adotar α ao invés de α_{ext}

para o coeficiente de atenuação linear da luz, para simplificar a notação. A relação entre a intensidade de luz incidente, I_{luz0} , e a intensidade de luz, I_{luz} , que atravessa o material de espessura z , é dada por:

$$I_{luz} = I_{luz0} \cdot e^{-\alpha z}, \quad (5.2)$$

sendo α uma propriedade da matéria do filme.

A conversão raios X \rightarrow luz visível deve depender da intensidade dos raios X, lembrando que a intensidade é a potência por unidade de área. Como discutido no capítulo 3, a intensidade de raios X é linearmente proporcional à corrente no tubo de raios X. Fizemos, então, um experimento onde observamos a intensidade de luz produzida por um filme cintilador como função da corrente aplicada no tubo. A Figura 21 mostra que a intensidade de luz produzida por um filme cintilador é linearmente proporcional à intensidade do feixe de raios X incidente, para a tensão aplicada constante. Assim, a relação entre I_{xray} e I_{luz0} é dada por:

$$I_{luz0} = F(V) \cdot I_{xray}, \quad (5.3)$$

onde F é uma variável positiva específica do material do filme cintilador que depende da energia dos fótons de raios X incidente, logo depende da tensão aplicada V . Como uma primeira aproximação, consideramos F não dependente da espessura do filme z .

5.3 A função intensidade de luz produzida por um filme cintilador

A intensidade de luz produzida por um filme cintilador, de espessura l , será a soma das intensidades de luz produzidas por cada filme fino, de espessura Δx , que atravessam todo o restante do filme. A intensidade $I_{fino}(z')$ de luz produzida por um filme fino, posicionado em z' que atravessa o restante de filme, $l - z'$, é dada por:

$$I_{fino}(z') = I_{luz0} \cdot e^{-\alpha(l-z')},$$

mas,

$$I_{luz0} = F(V) \cdot I_{xray},$$

e

$$I_{xray} = I_{xray0} \cdot e^{-\mu z'},$$

assim, temos:

$$I_{fino}(z') = F(V) \cdot I_{xray0} \cdot e^{-\mu z'} e^{-\alpha(l-z')}.$$

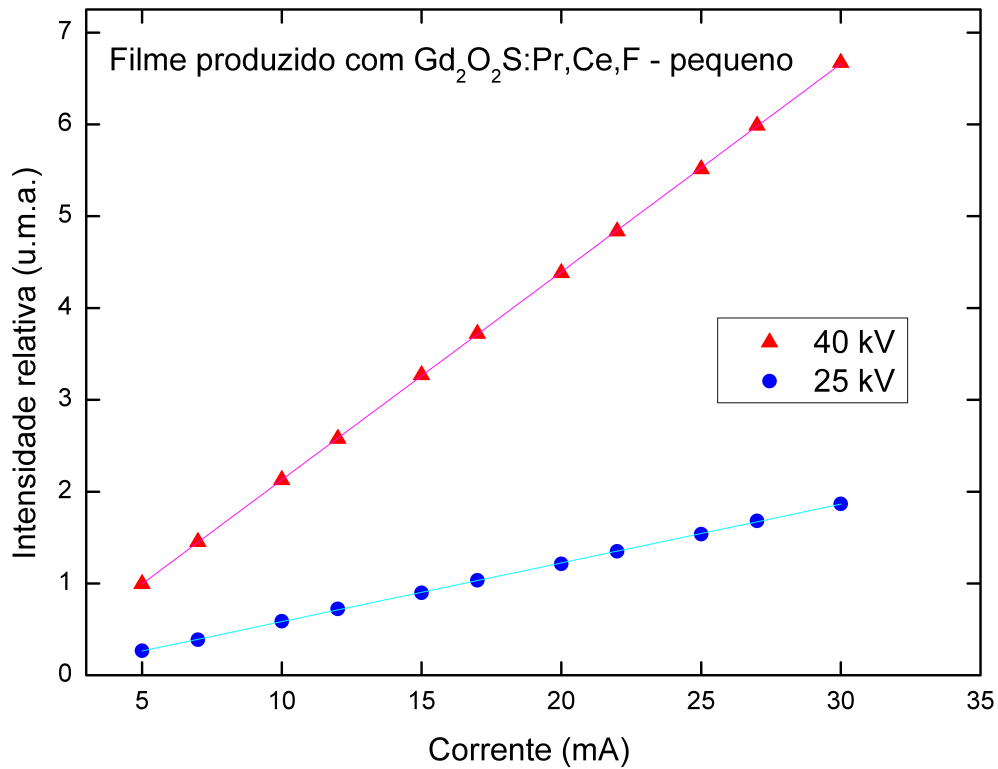


Figura 21: Relação entre a intensidade de luz produzida por um filme fino cintilador e a intensidade de raios X incidente, para duas tensões de aceleração. O filme em questão foi produzido pelo método de sedimentação com $Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -pequeno, como será mostrado no capítulo 6, e tem espessura de $93,4 \mu m$

A intensidade I_{filme} de luz produzida pelo filme espesso cintilador será, como dito antes, a somatória de I_{fino} de todos os filmes finos. Fazendo a espessura de cada filme se tornar infinitesimal, $\Delta x \rightarrow 0$, I_{filme} será dada por:

$$\begin{aligned}
 I_{filme} &= \int_0^l I_{fino}(z') dz' \\
 &= \int_0^l F(V) \cdot I_{xray0} \cdot e^{-\mu z'} e^{-\alpha(l-z')} dz' \\
 &= F(V) \cdot I_{xray0} \cdot \int_0^l e^{-\mu z'} e^{-\alpha(l-z')} dz' \\
 &= F(V) \cdot I_{xray0} \cdot e^{-\alpha l} \cdot \int_0^l e^{(\alpha-\mu)z'} dz' \\
 &= F(V) \cdot I_{xray0} \cdot e^{-\alpha l} \cdot \left[\frac{e^{(\alpha-\mu)z'}}{\alpha - \mu} \right]_0^l
 \end{aligned}$$

A intensidade I_{filme} de luz produzida pelo filme espesso cintilador é dada por:

$$I_{filme} = F(V) \cdot I_{xray0} \cdot \frac{(e^{-\mu l} - e^{-\alpha l})}{\alpha - \mu} \quad (5.4)$$

5.4 Espessura ótima

A espessura l_c que otimiza a função intensidade de luz produzida por um filme cintilador é a que zera a primeira derivada de I_{filme} :

$$\frac{\partial I_{filme}}{\partial l} = F(V) \cdot I_{xray0} \cdot \frac{(-\mu e^{-\mu} + \alpha e^{-\alpha l})}{\alpha - \mu} \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial I_{filme}}{\partial l} = 0 \quad \text{quando} \quad l_c = \frac{1}{\alpha - \mu} \ln\left(\frac{\alpha}{\mu}\right) \quad (5.6)$$

Para sabermos se esse ponto extremo é um máximo ou um mínimo, devemos analisar a derivada segunda de I_{filme} :

$$\frac{\partial^2 I_{filme}}{\partial l^2} = \left(\frac{F(V) \cdot I_{xray0}}{\alpha - \mu} \right) (\mu^2 e^{-\mu l} - \alpha^2 e^{-\alpha l})$$

Substituindo $l = l_c$, dado na eq. 5.6, temos:

$$\frac{\partial^2 I_{filme}}{\partial l^2} = -F(V) \cdot I_{xray0} \cdot \left(\frac{\mu^\alpha}{\alpha^\mu} \right)^{\frac{1}{\alpha - \mu}} \quad (5.7)$$

Como tanto α como μ são positivos, $\frac{\partial^2 I_{filme}}{\partial l^2} < 0$, e então l_c é um ponto de máximo.

5.5 Extrapolações

Utilizando a função 5.4, podemos prever a variação em I_{filme} ao se alterar α ou μ . Como exemplo, comparamos alguns valores da intensidade máxima I_{max} e a espessura ótima l_c com a referência: $A(25 \text{ kV}) \equiv F(25 \text{ kV}) \cdot I_{xray0} = 150 \text{ W/m}^2$, $\alpha = 300 \text{ cm}^{-1}$ e $\mu = 45 \text{ cm}^{-1}$. Esses são os coeficientes do filme produzido com $Gd_2O_2S : Eu$ (tamanho de grãos: $8,7 \mu m$) pelo método de sedimentação, que será apresentado no capítulo 6. Os gráficos da Figura 22 mostram tal comparação, e os valores relativos de I_{max} , $I(l_{cr})$ e l_c podem ser vistos na Tabela 5. $I(l_{cr})$ é a intensidade de luz produzida pelo filme com a espessura ótima da referência l_{cr} .

Tabela 5: Valores da espessura ótica l_c , da intensidade de luz produzida máxima I_{max} relativa à intensidade de luz produzida pelo filme de referência ($I_{max(r)}$), e da intensidade de luz produzida pelo filme com espessura ótica $I(l_c)$ relativa à $I_{max(r)}$, para diferentes valores do coeficiente de atenuação linear da luz visível (α) e do coeficiente de absorção linear total de raios X (μ) aplicados à equação 5.4

A (W/m^2)	α/α_r	μ/μ_r	l_c (μm)	$I_{max}/I_{max(r)}$	$I(l_c)/I_{max(r)}$
150	1	1	74,4	1,00	1,00
150	0,7	1	93,3	1,31	1,28
150	0,5	1	114,7	1,67	1,55
150	0,4	1	154,0	2,32	1,89
150	1	0,7	84,0	1,07	1,07
150	1	0,5	93,3	1,13	1,12
150	1	0,4	99,8	1,16	1,14

Observando a Figura 22, vemos que α tem grande influência na intensidade de luz produzida. Em contrapartida, a influencia em I_{filme} da variação de μ só é notável em espessuras maiores que a ideal. No geral, ao se reduzir α ou μ aumenta-se I_{filme} . Veja na Tabela 5 que podemos aumentar a luz produzida por um filme cintilador com espessura ótica em cerca de 230 %, apenas diminuindo a atenuação da luz pelo material para 40 %. Caso mantemos a espessura, a intensidade poderia ser aumentada em cerca de 190 %. Veja que isso seria possível pois α é regido principalmente pelo espalhamento.

5.6 Comentário a respeito do modelo

Esse modelo apresenta simplificações significativas que devem ser comentadas. O coeficiente de absorção linear total μ foi tomado como sendo constante. Porém, ele é uma função do comprimento de onda do radiação X incidente ($\mu(\lambda)$), como já discutido no capítulo 3. A intensidade de raios X incidente I_{xray0} é também função de λ , respeitando o espectro de emissão específico do tubo de raios X utilizado. Veja que essa função, $I_{xray0}(\lambda)$, deve ser medida experimentalmente pois é específica do tubo de raios X utilizado. A relação da conversão raios X \rightarrow luz visível deve ser proporcional à seção de choque do material, $F(V) \propto \sigma(\lambda)$. Assim, $F(V)$ é na verdade $F(\lambda)$ e a relação raios X \rightarrow luz visível só é linear ao considerar fótons de raios X de mesma energia. α depende do comprimento de onda da luz gerada pelo cintilador. Mas, como a emissão é uma linha estreita na região de 627 nm, α pode ser tomado constante para o material.

Assim, a intensidade de luz produzida por um filme cintilador, I_{filme} , dada na equação 5.4, é uma aproximação onde as variáveis μ , I_{xray0} e F são tomadas como não dependentes de λ . Olhando de outra forma, I_{filme} é uma função para determinada energia de raios

X incidente, ou $I_{filme} \equiv I_{filme}(\lambda)$. Logo, a intensidade I_{FILME} de luz produzida por um filme cintilador deve ser a integral de $I_{filme}(\lambda)$ por todas os valores de λ da radiação incidente. Como discutido na seção 3.1, o valor mínimo do comprimento de onda da radiação X produzido com tensão de aceleração V é: $\lambda_{min} = hc/eV$, sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz, e e a carga do elétron.

$$I_{FILME} \equiv \int_{\lambda_{min}}^{\infty} I_{filme}(\lambda) d\lambda$$

$$I_{FILME} = \int_{\lambda_{min}}^{\infty} \int_0^l F(\lambda) \cdot I_{xray0}(\lambda) \cdot e^{-\mu(\lambda)z'} e^{-\alpha[l-z']} dz' d\lambda \quad (5.8)$$

Apesar de sabermos a forma da função, não poderemos calculá-la. Isso porque não temos acesso às funções $F(\lambda)$ e $I_{xray0}(\lambda)$. Essa última pode ser determinada experimentalmente com um equipamento de medição apropriado que não temos acesso. Assim, usaremos a função 5.4, que é uma simplificação onde não incluímos a dependência espectral de suas variáveis.

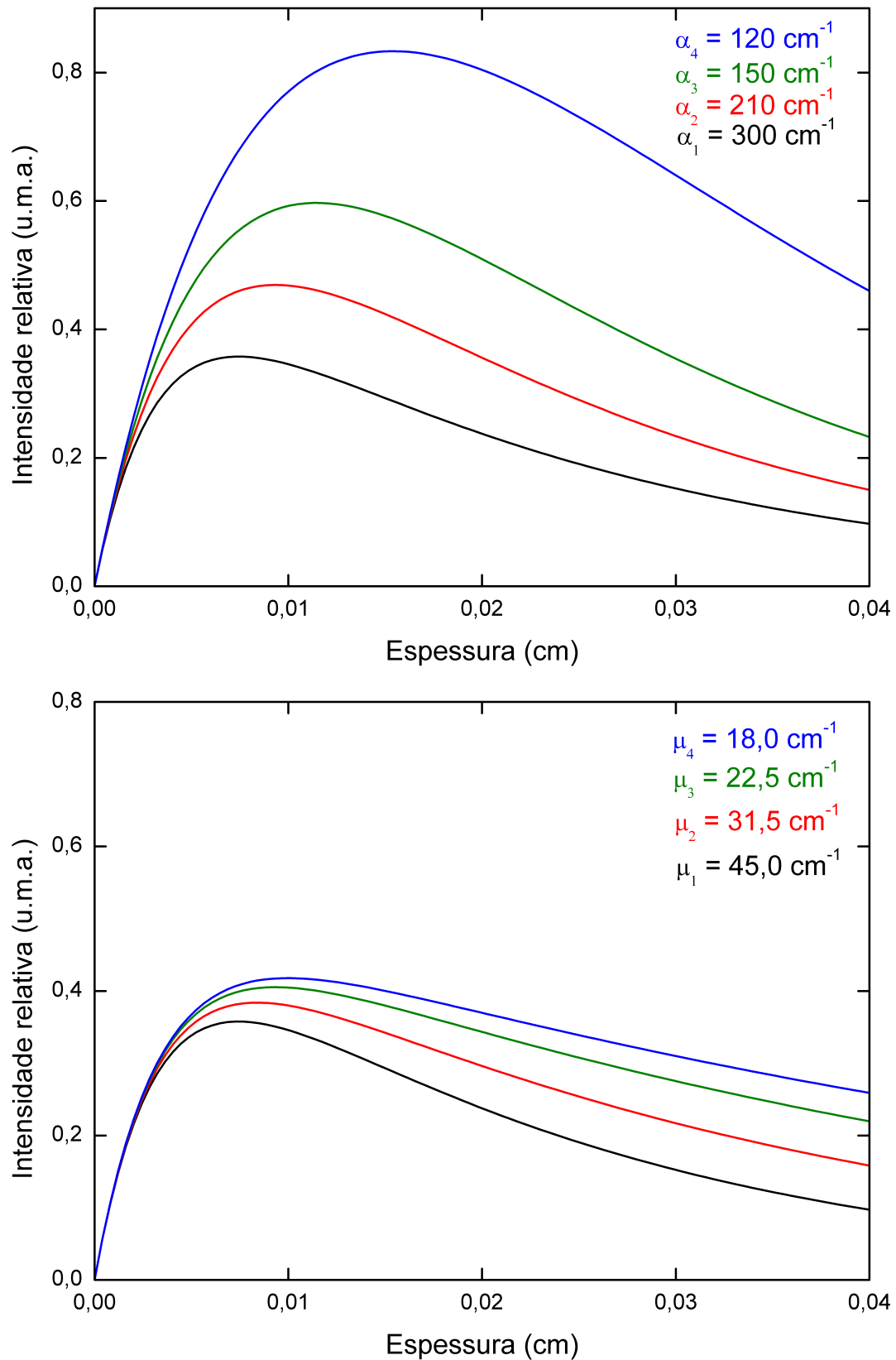


Figura 22: Curvas de intensidade de luz produzida por um filme cintilador, produzidas com a equação 5.4, para diferentes valores do coeficiente de atenuação linear da luz visível (α), em (a), e diferentes valores do coeficiente de absorção linear total de raios X (μ), em (b). Usamos como referencia os valores $A \equiv F \cdot I_{xray0} = 150$, $\alpha = 300 \text{ cm}^{-1}$ e $\mu = 45 \text{ cm}^{-1}$.

6 *Preparação e caracterização de filmes cintiladores*

Neste capítulo, começaremos caracterizando o cintilador particulado comercial, que será usado para fabricação de filmes cintiladores. Depois, apresentaremos o método de sedimentação para produção de filmes espessos cintiladores. Caracterizaremos, então, os filmes produzidos por meio da intensidade relativa de luz produzida, e comentaremos os resultados obtidos. Baseando-nos nesses, apresentaremos um método alternativo de produção de filme cintilador. Por último, vamos criticar a relação entre a resolução espacial e a intensidade de luz produzida, seguindo por indicar os passos para medição da resolução espacial (MTF) de um filme cintilador.

6.1 **Caracterização do material cintilador comercial**

O $Gd_2O_2S : TR^{3+}$ particulado pode ser produzido por diversas rotas químicas diferentes. Exemplos são: o método do fluxo sulfurizante [23, 35, 36, 37], o método de co-precipitação de carbonatos básicos [38, 39, 40, 41], o método de co-precipitação de sulfitos [42], o método de precipitação de oxalatos [43], e o método hidrotérmico [33, 44, 45].

Para escolher a rota de produção deve-se levar em conta aspectos morfológicos das partículas produzidas e seus tamanhos, bem como da complexidade na fabricação dessas. Dos métodos mencionados, o método do fluxo sulfurizante é o mais simples e rápido. As partículas produzidas são grandes ($> 7 \mu m$), mas sua desvantagem está na presença de contaminantes que degradam a eficiência na luminescência desse cintilador. Os métodos de co-precipitação produzem partículas pequenas, mas é uma rota complexa e lenta. O método hidrotérmico pode gerar partículas de diferentes morfologias como nanotubos, nanofios, nanotiras e nanoesferas hexagonais, [33, 44].

Como nosso foco é a produção e otimização das propriedades de filmes cintiladores, optamos por comprar o material comercial da *Phosphors Technology Ltd.* Foram adquiridos

os materiais listados na Tabela 6. Veja que apesar de termos selecionado o $Gd_2O_2S : Eu$ como sendo o melhor material para a aplicação proposta, foram comprados outros dois: $Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ e o $Gd_2O_2S : Pr$.

Tabela 6: Lista dos materiais cintiladores comerciais adquiridos

Material	Composição química	Nomenclatura de tamanho	Tamanho médio de grãos (μm) ^a	Dispersão no tamanho de grãos (μm) ^a
UKL63/L-R1	$Gd_2O_2S : Eu$	grande	26,6	11,6
UKL63/N-R1	$Gd_2O_2S : Eu$	médio	8,7	2,5
UKL63/F-R1	$Gd_2O_2S : Eu$	pequeno	3,3	1,4
UKL59CF/L-R1	$Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$	grande	24,1	9,7
UKL59CF/N-R1	$Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$	médio	13,8	5,1
UKL59CF/F-R1	$Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$	pequeno	3,6	1,3
UKL59/N-R1	$Gd_2O_2S : Pr$	médio	9,0	3,5

(^a) valores apresentados pelo fabricante.

Fizemos micrografias do pó comercial usando microscopia eletrônica de varredura, no *Centro de Microscopia da UFMG*¹. Utilizamos o programa *ImageJ 1.43* para processarmos as imagens. Para medição do tamanho de grãos, marcamos as partículas que podiam ser delineadas em todo o seu contorno, i. e., as partículas que estavam por cima. Aproximamos a forma dessas partículas como elipsoides. Alterando o contraste da imagem, geramos uma figura onde apenas as partículas selecionadas aparecem (veja Figura 23). Pela função *analyze particles* do programa, medimos a área, e o diâmetro maior e menor de cada disco elíptico que representa a seção de choque de cada partícula selecionada. Como é comum especificar o tamanho de grãos apenas por um valor, medimos o diâmetro do disco circular referente à área da seção de choque de cada grão. Os valores estão apresentados na Tabela 7 juntamente com a análise de morfologia. Devemos ressaltar que esse método usado para determinação do tamanho de grãos pode resultar em valores equivocados. Isso porque se refere à estatística de um número limitado de partículas (30 a 50). Além disso, o critério utilizado para a escolha das partículas pode resultar na seleção de um grupo específico que não representa a média. A análise morfológica consiste na observação do número de formas que podem ser distinguidas nos grãos. Veja, na Figura 24(a), que o pó UKL59CF/F-R1 ($Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -fino) apresenta grãos na forma esférica/hexagonal e na forma de bastonetes. Diferente dos outros materiais, como por exemplo o UKL63/L-R1 ($Gd_2O_2S : Eu$ -grande), Figura 24(b), que apresenta grãos apenas na forma esférica/hexagonal. Além disso, vimos que a dispersão no tamanho médio dos grãos do material dopado com európio é menor que a do material dopado com

¹O Centro de Microscopia é um órgão suplementar da Universidade Federal de Minas Gerais: <http://www.microscopia.ufmg.br>

praseodímio, cério e flúor.

Para identificar a pureza e cristalinidade das amostras utilizamos a técnica de difração de raios X, usando como equipamento o difratômetro de policristais (*Rigaku*) do *Laboratório de Cristalografia da UFMG*². Todos os difratogramas apresentam linhas fortes referentes ao Gd_2O_2S -hexagonal, Fig. 25. Isso indica que o material tem estrutura hexagonal e alta pureza.

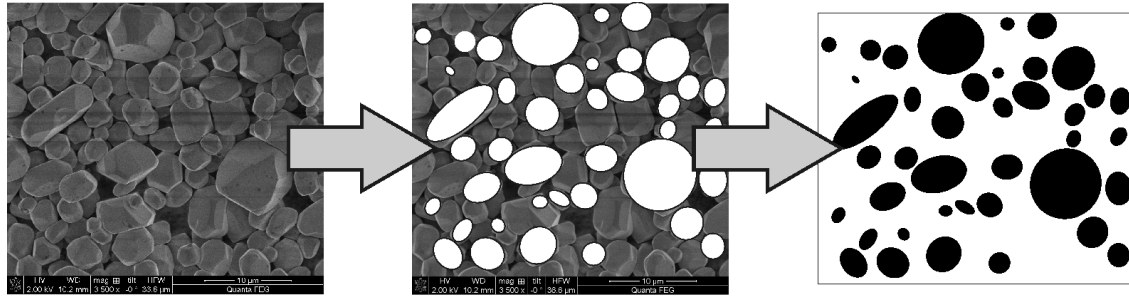


Figura 23: Processamento da micrografia do UKL63/N-R1 para análise de tamanho de grãos. A micrografia foi gerada pelo FIB no Centro de Microscopia da UFMG

Tabela 7: Análise da morfologia e diâmetro dos grãos do material comercial

Material	Composição química	Nomenclatura de tamanho	Tamanho médio de grãos (μm) ^a	Dispersão no Tamanho de grãos (μm)	Morfologia dos grãos
UKL63/L-R1	$Gd_2O_2S : Eu$	grande	10,1	4,2	esféricos/hexagonais
UKL63/N-R1	$Gd_2O_2S : Eu$	médio	3,1	1,5	esféricos/hexagonais
UKL63/F-R1	$Gd_2O_2S : Eu$	pequeno	1,4	0,5	esféricos/hexagonais
UKL59CF/L-R1	$Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$	grande	9,4	3,0	esféricos/hexagonais
UKL59CF/N-R1	$Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$	médio	4,6	4,4	esféricos/hexagonais
UKL59CF/F-R1	$Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$	pequeno	2,3	1,5	esféricos/hexagonais + bastonetes
UKL59/N-R1	$Gd_2O_2S : Pr$	médio	5,2	1,6	esféricos/hexagonais

^(a) diâmetro do disco circular referente à área da seção de choque do grão.

6.2 Método de deposição de filme espesso por sedimentação

Como visto na seção anterior, o Gd_2O_2S é produzido na forma de pó. O filme cintilador feito com esse material particulado deve ser produzido de tal forma que otimize a intensidade de luz produzida e a resolução espacial. Para tanto, alta transparência e a homogeneidade são os alvos, e foram discutidas nas subseções 4.2.2 e 4.2.7.

Um filme cintilador produzido com material particulado apresenta densidade efetiva bem menor que a densidade do material *bulk*. Isso acontece devido a presença de poros entre os grãos. A diminuição do fator de empacotamento reflete no aumento do número

²<http://www.fisica.ufmg.br/~cristal/>

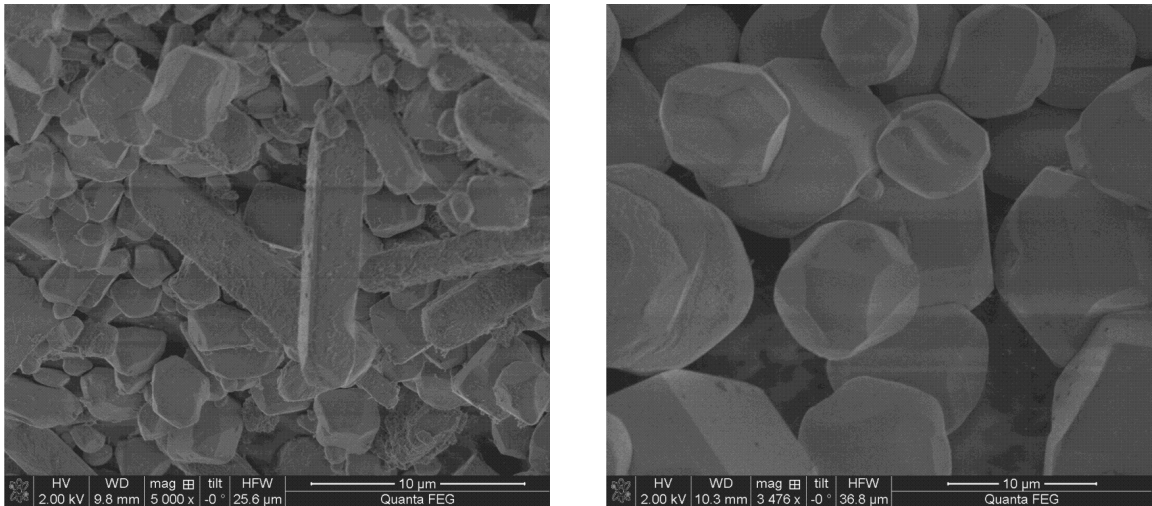


Figura 24: Micrografia do (a) UKL59CF/F-R1 ($Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -fino) e (b) UKL63/L-R1 ($Gd_2O_2S : Eu$ -grande), geradas pelo FIB no Centro de Microscopia da UFMG

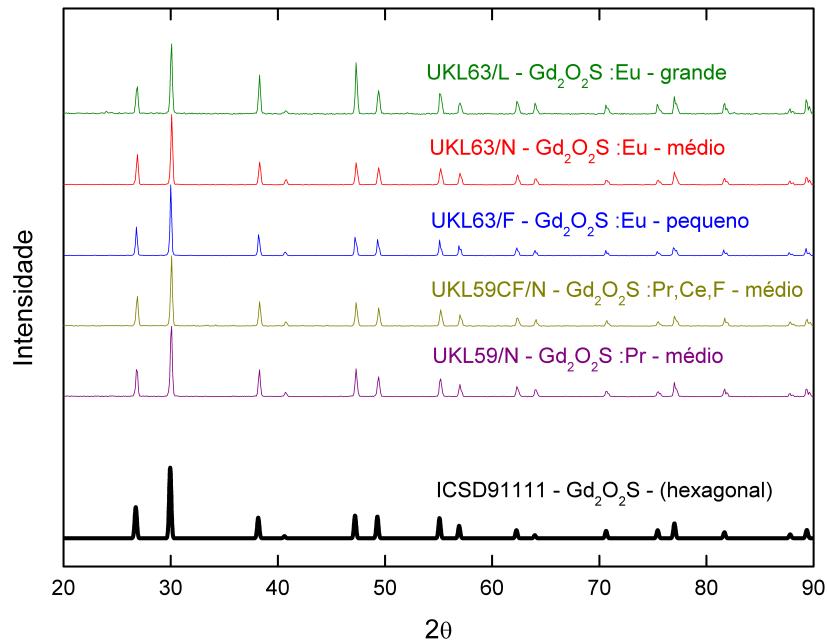


Figura 25: Difratogramas das amostras comerciais gerados no difratômetro de policristais (*Rigaku*)

de poros e conseqüentemente na diminuição da densidade efetiva do filme. Na seção 2.3, mostramos que a atenuação da luz em um filme particulado, onde a absorção de luz dentro das partículas é baixa, é devido principalmente pelo espalhamento de regiões com índices de refração diferentes. Logo, tanto os poros como as partículas podem espalhar a luz e, conseqüentemente, um filme mais poroso deve ser menos transparente. Para diminuir o espalhamento de luz nesse filmes particulados, o uso de uma matriz sólida, que preencha os espaços, com índice de refração mais próximo do material das partículas é usado na preparação dos filmes. Essa matriz sólida é chamada de ligante (*binder*). A

função primordial do ligante é, no entanto, a de unir os grãos para se produzir um filme consolidado. A forma mais eficiente de diminuir o espalhamento é se produzindo uma cerâmica com as partículas [23]. Sua desvantagem, entretanto, é a difícil produção dessas cerâmicas com grandes áreas ($> 4 \text{ cm}^2$), necessárias para radiografias de áreas extensas, além de serem bem mais frágeis.

Existem muitas formas de se produzir filmes espessos cintiladores a partir de partículas [46]. Como por exemplo, por sedimentação [1, 46, 47, 48], por *spraying* [46], por impressão (*screen printing*) [50, 46] e por *doctor blade* [46]. Ao avaliarmos essas possibilidades, detectamos no método de sedimentação a forma mais simples de se produzir o filme com alta homogeneidade. Mais do que isso, esse método proporciona maior controle nas propriedades físicas do filme, o que é de grande importância em um estudo quantitativo. Os ligantes mais citados são compostos de silicato de potássio, silicato de sódio [1, 47], elastômero de poliuretano [49], e resina acrílica com texanol [50]. O fabricante do Gd_2O_2S (*Phosphors Technology Ltd*) nos enviou uma receita tradicionalmente usada no setor industrial para se produzir o filme cintilador por sedimentação usando o silicato de potássio aditivado com cloreto de bário como ligante. O $BaCl_2$ é adicionado ao ligante para favorecer a atenuação de raios X no filme. Mais tarde, fizemos um estudo sobre a influência da adição de $BaCl_2$ no ligante. Esse estudo será apresentado mais adiante, na seção 6.5. Depois de várias tentativas e alterações no procedimento de produção do filme, criamos um procedimento eficiente para produção pelo método de sedimentação, o qual resulta em filmes cintiladores com alta homogeneidade.

O processo de sedimentação é baseado na separação de grãos do líquido por efeito da gravidade. Essencialmente, uma suspensão de Gd_2O_2S em solução aquosa de silicato de potássio e cloreto de bário é deixada em repouso até que as partículas de Gd_2O_2S , encapadas com o ligante, sejam depositadas na placa de vidro que fica no fundo do recipiente. Retira-se o líquido vagorosamente para não perturbar o filme depositado. Por fim, deixa-se o filme secar em temperatura inferior à $60^\circ C$. O método está ilustrado na Figura 26.

6.2.1 Preparação do recipiente e substrato

O recipiente que usamos para deposição do filme cintilador pelo método de sedimentação foi uma cubeta de acrílico com dimensões: $5,2 \text{ cm} \times 5,2 \text{ cm} \times 8,0 \text{ cm}$. Em uma de suas paredes, dois buracos servem de saída para escoamento do líquido. Esses buracos estão a 2 cm e 4 cm do fundo. Para o escoamento, usamos um equipamento usado

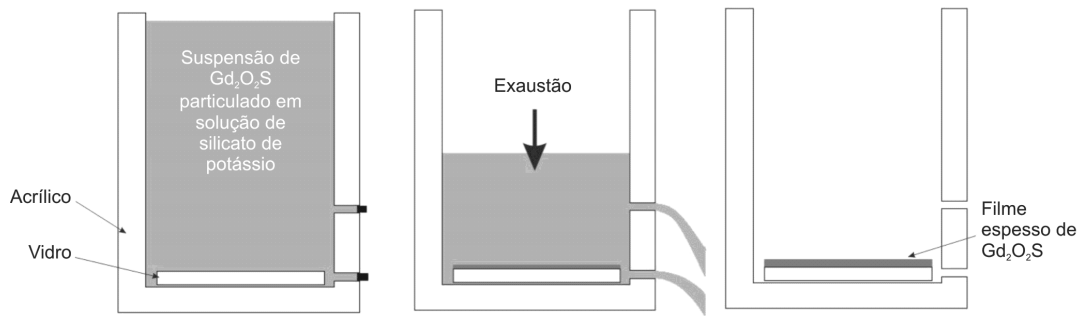


Figura 26: Ilustração esquemática do processo de produção de filme espesso cintilador pelo método de sedimentação

na medicina para dosar soro em pacientes, chamado *equipo de soro*. Esse equipamento consiste em um cano fino e maleável com um dosador. Dessa forma, podemos escoar o líquido de forma lenta, aproximadamente $4 \text{ gotas/s} \approx 0,2 \text{ ml/s}$. Veja que o material da cubeta bem como todo o material que entra em contato com a solução deve ser feito de polímeros, como o acrílico, pois o silicato de potássio adere fortemente ao vidro ou metais.

Neste trabalho, produzimos filmes cintiladores sobre placas de vidro de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$. Essas placas foram adequadamente lavadas com água deionizada, e colocadas no fundo do recipiente. Para facilitar a retirada da placa com o filme depositado no fim do procedimento e para proteger a superfície do vidro contrária à de deposição, usamos *papel contact* da seguinte forma: cortamos uma tira de dimensões $5 \text{ cm} \times 45 \text{ cm}$. Apenas numa faixa central, de dimensões $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$, deixamos a cola exposta, onde colamos a placa de vidro. Retiramos o papel e colamos o que restou da tira nela mesmo, pois a tinta azul do papel é solúvel em água. Esse procedimento está ilustrado na Figura 27.

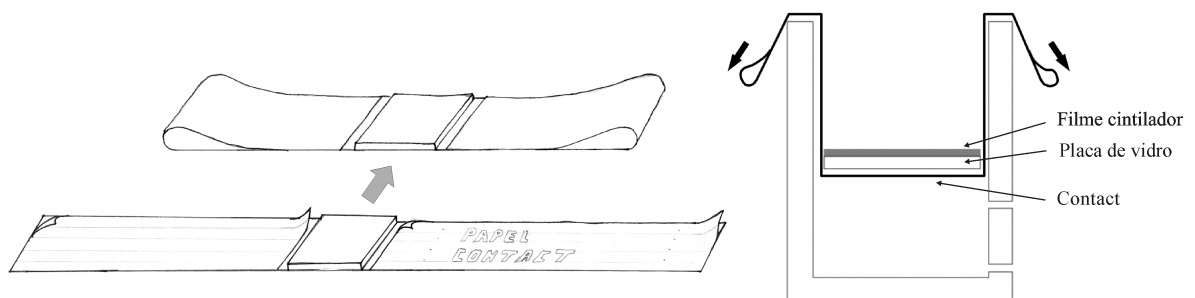


Figura 27: Ilustração esquemática da preparação do substrato usando papel *Contact*, em (a), e do processo de retirada do filme, produzido pelo método de sedimentação, do fundo do recipiente, em (b)

6.2.2 Produção do filme por sedimentação

Apesar de estarmos usando a composição K_2SiO_3 para nomeá-lo, o silicato de potássio é, na verdade, uma mistura de óxidos de silício e potássio em água seguindo proporções que variam bastante. Neste trabalho, usamos o KCD-75 (fabricante: *Una Prosil Usina Nona América Indústria e Comércio LTDA*) que corresponde à seguinte proporção em massa: 12,75 % de K_2O , 27,00 % de SiO_2 , e 60,25 % de H_2O . Esse material é muito viscoso (400 a 600 *cP* à 25°C) e por isso o diluímos para melhor manuseá-lo. Identificaremos esse novo líquido por KCD-75B, o qual tem as seguintes proporções, em massa, dos óxidos em água: 7,45 % de K_2O , 15,88 % de SiO_2 , e 76,67 % de H_2O . Após secar, o silicato de potássio fica sólido e transparente.

Começamos fazendo uma solução aquosa de cloreto de bário dihidratado ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) em concentração de 0,4 g/L. Misturamos, a essa solução, o KCD-75B na proporção de 128,6 ml para 1.000 ml da solução de cloreto de bário. As porcentagens, em massa, dos compostos nessa mistura são: 0,97 % de K_2O , 2,07 % de SiO_2 , 0,03 % de $BaCl_2$ e 96,93 % de H_2O . Adicionamos, a essa mistura, o Gd_2O_2S moído em gral em concentração inferior a 20 g/L. Para dispersar as partículas na solução, toda a mistura foi agitada por 5 minutos em agitador magnético. Imediatamente após o processo de agitação, colocamos a mistura na cubeta, e a tampamos com papel alumínio. O tempo para que o material deposite na placa de vidro disposta no fundo do recipiente é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Um tempo razoável é em torno de 90 minutos para as partículas pequenas ($\approx 1,5 \mu m$), 75 minutos para as partículas médias ($\approx 3 \mu m$), e 50 minutos para as partículas grandes ($\approx 10 \mu m$). Depois da decantação, o líquido acima da placa ficou transparente. Abrimos a primeira válvula do equipo para escoar o líquido que estava a mais de 4 cm de altura do fundo. Depois, abrimos a outra válvula à 2 cm do fundo. Retiramos o restante da solução usando uma seringa de agulha fina, colocando a ponta dessa na região sem a placa de vidro. Com bastante cuidado, retiramos o filme com a ajuda da *Contact*, e colocamos-o no forno à 50°C por 24 horas. Depois de retirar o *Contact*, limpamos a superfície de trás da placa com algodão úmido. Veja que essa superfície deve ficar perfeitamente lisa para não espalhar a luz gerada pelo filme cintilador. Por fim, passamos uma fina camada de verniz (*ColorGin - Plastilac Spray*) em cima do filme usando *spray*. Essa camada de verniz ajuda a proteger o filme e não atenua, de forma considerável, o feixe de raios X.

Como anunciado no capítulo de introdução, nosso principal estudo neste trabalho se refere à relação entre a luz produzida em um filme cintilador e a espessura desse. Para

tanto, produzimos nada menos que 104 filmes cintiladores onde variamos as espessuras, o tamanho dos grãos, e a dopagem do Gd_2O_2S , usando como substrato placas de vidro de $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 0,2\text{ cm}$. A Figura 28 mostra alguns desses filmes produzidos.

A maior desvantagem desse método de deposição por sedimentação está no tempo para se produzir cada filme. Como uma só pessoa não consegue fazer mais que 5 filmes ao mesmo tempo (isso caso tiver 5 cubetas), a fabricação fica limitada em 5 filmes por dia por pessoa. Além disso, esse método consiste em vários processos que podem levar a um defeito no filme. A etapa final da retirada do filme da cubeta é crítica. Mesmo depois de gerar uma rotina que levava à otimização da produção, 1 de cada 3 filmes produzidos não podia ser utilizado. O desperdício de material, tirando os casos de perda do filme, é de aproximadamente 25 %. Apesar dessa perda de material, esse método pode produzir filmes de grande área bastante homogêneos com alto controle de variáveis como a espessura.

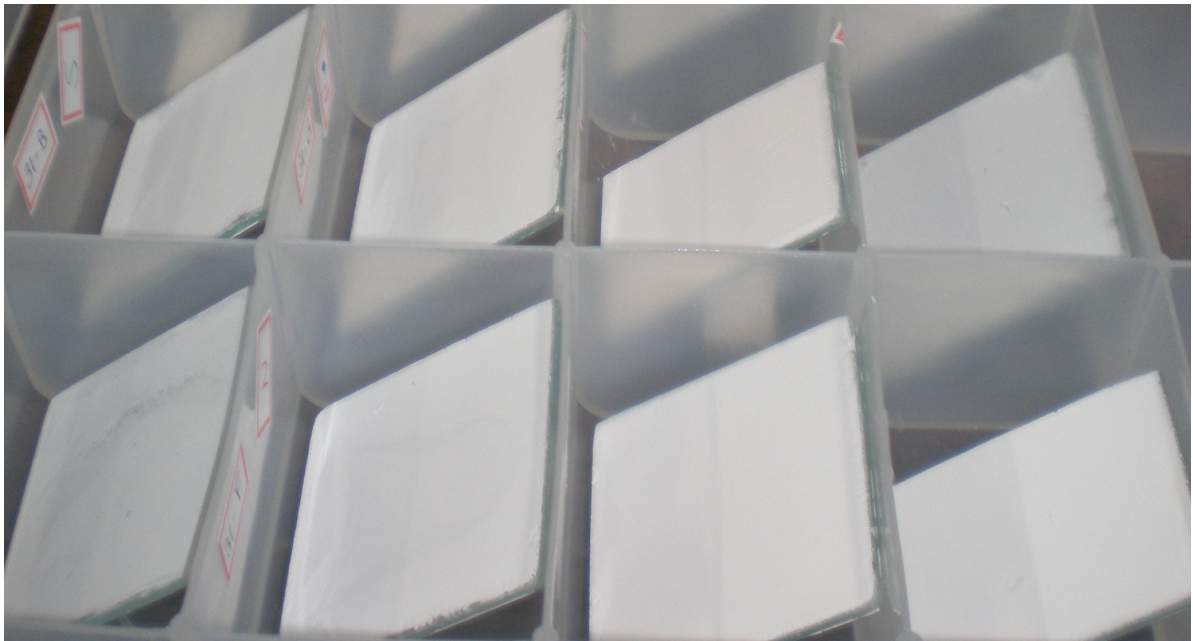


Figura 28: Fotografia de alguns filmes produzidos pelo método de sedimentação

6.3 Análise da espessura dos filmes produzidos

Para determinar a espessura de cada filme produzido de forma prática, calculamos a *densidade superficial* desses, que é a massa de filme depositado por cm^2 . Assim, medimos a massa da placa de vidro antes e depois da deposição. Com isso, calculamos a massa depositada. Dividindo-a pela área da placa de vidro, calculamos a densidade superficial

do filme. Para depois calcular a espessura real dos filmes, multiplicamos essa grandeza pelo inverso da densidade do filme.

Para calcular a densidade do filme depositado, tivemos que cortar tiras de alguns filmes. O procedimento de corte está ilustrado na Figura 29. Utilizando um disco de corte de diamante, cortamos o vidro à aproximadamente 10 mm da lateral. Porém, não deixamos que o disco atravessasse a placa. Paramos de cortar quando a vala do corte chegou à aproximadamente 0,5 mm para então quebrá-la. Como se trata de um experimento destrutivo, apenas cortamos tiras de 1/4 dos filmes produzidos. Para cada tira, fizemos 18 medidas de espessura usando microscopia óptica. A figura 30 ilustra o procedimento de medida de espessura de uma tira de um filme.

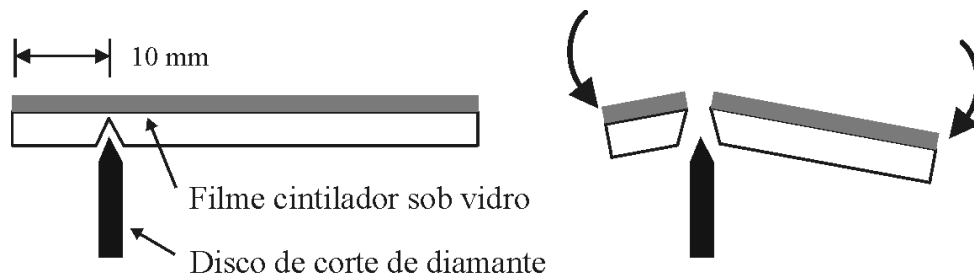


Figura 29: Ilustração esquemática para o procedimento de corte de uma tira de 10 mm do filme cintilador sobre placa de vidro de 2 mm de espessura

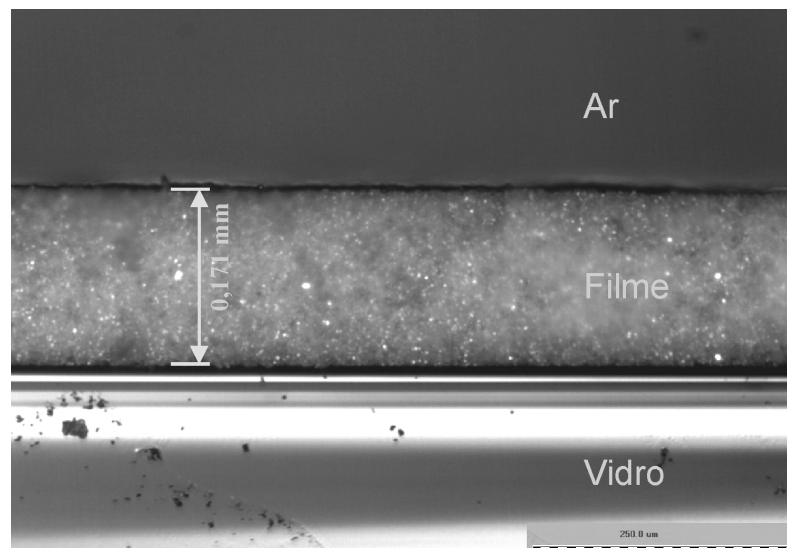


Figura 30: Ilustração de medida de espessura do filme cintilador produzido com $Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -Normal de densidade superficial $45,59 \text{ mg/cm}^2$

A Figura 31 apresenta os gráficos de densidade superficial em função da espessura do filme. A densidade do filme é a inclinação da reta que lineariza os pontos experimentais. Na Tabela 8, os valores de densidade para cada material estão apresentados. Como pode ser visto na Figura 32, a densidade não depende da espessura do filme. Observando os

valores das densidades, percebemos que o filme feito com $Gd_2O_2S : Eu$ -médio apresenta a menor densidade, o que indica ser o mais poroso de todos.

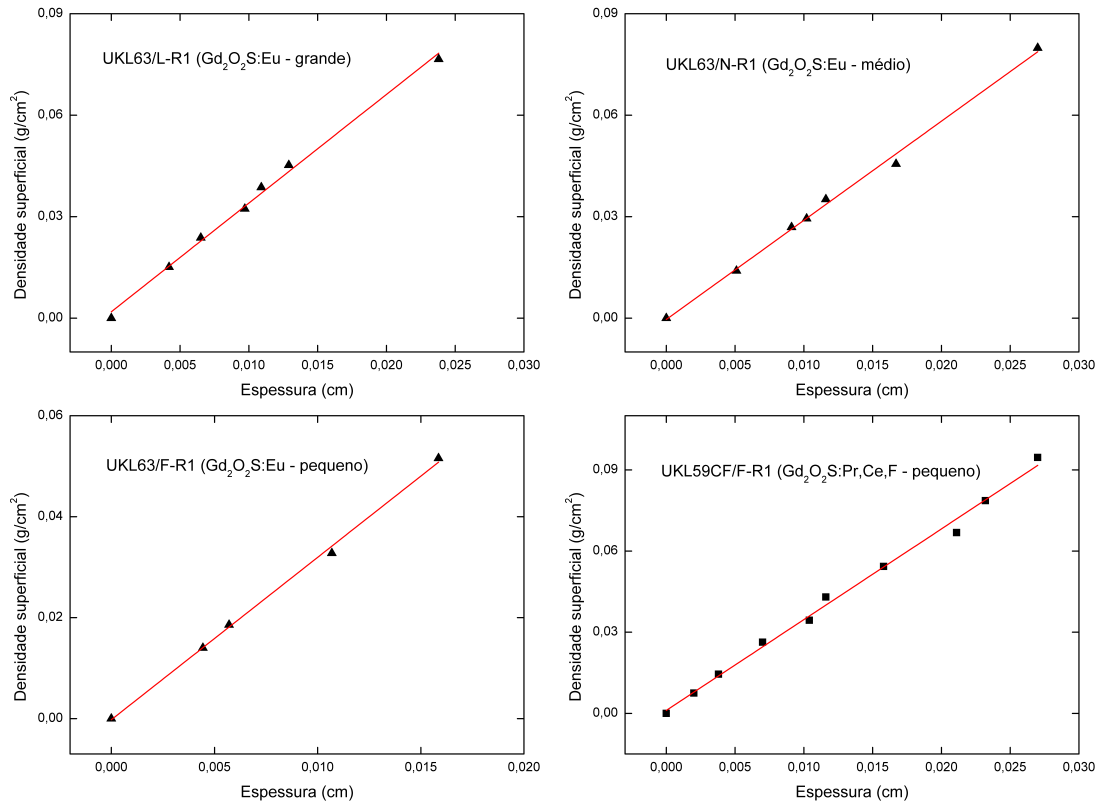


Figura 31: Gráficos da densidade superficial em função da espessura medida de filmes de quatro materiais diferentes: (a) UKL63/L-R1 ($Gd_2O_2S : Eu$ -grande), (b) UKL63/N-R1 ($Gd_2O_2S : Eu$ -médio), (c) UKL63/F-R1 ($Gd_2O_2S : Eu$ -pequeno) e (d) UKL59CF/F-R1 ($Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -pequeno)

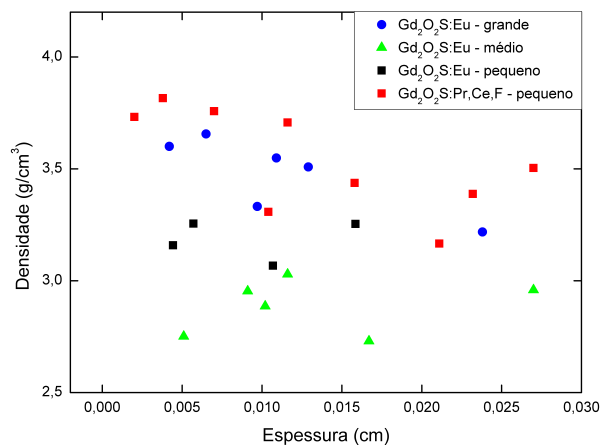


Figura 32: Densidade de cada filme em função de sua espessura

Tabela 8: Densidade dos filmes depositados pelo método de sedimentação

Material	Composição química	Densidade do filme ^a
UKL63/L-R1	Gd_2O_2S : <i>Eu</i> -grande	$3,21 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$
UKL63/N-R1	Gd_2O_2S : <i>Eu</i> -médio	$2,93 \pm 0,08 \text{ g/cm}^3$
UKL63/F-R1	Gd_2O_2S : <i>Eu</i> -pequeno	$3,22 \pm 0,08 \text{ g/cm}^3$
UKL59CF/F-R1	Gd_2O_2S : <i>Pr, Ce, F</i> -pequeno	$3,35 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$

(^a) a densidade corresponde à inclinação da reta que lineariza os pontos experimentais nos gráficos da Figura 31

6.4 Intensidade de luz produzida

A medida de *intensidade de luz produzida* por um filme cintilador é uma forma de caracterizar a eficiência de conversão raios X - luz visível desse filme. Essa medida costuma ser feita comparativamente a um filme cintilador comercial conhecido. Neste trabalho, usaremos o filme *Kodak - LANEX (Regular Screens)* de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$. Esse é um filme auto estruturado e não precisa de substrato. Assim, para igualar as condições dos filmes produzidos por nós, o colamos em uma placa de vidro de 2 mm de espessura. Por uma análise em microsonda descobrimos que o material usado nesse filme é também o Gd_2O_2S , como pode ser visto na Figura 33. Veja também que foi detectado *C* e *Cl*, indicando que o ligante deve ser um polímero, provavelmente cloreto de polivinila (policloroeteno). Pela micrografia desse material, Figura 34, medimos a espessura do filme e o tamanho médio do grãos, usando o mesmo método da seção 6.1. Os resultados são: espessura: $107 \pm 10 \mu\text{m}$, e tamanho médio de grãos: $24,3 \pm 8,0 \mu\text{m}$ (compatível ao tamanho de grãos do material comercial adquirido UKL63/L, Tabela 6). Devido à sua luminescência na região verde do espectro de luz visível, esse material deve ser dopado com Tb^{3+} ou Pr^{3+} . A intensidade de luz produzida comparada a uma referência é chamada de *intensidade relativa de luz produzida*.

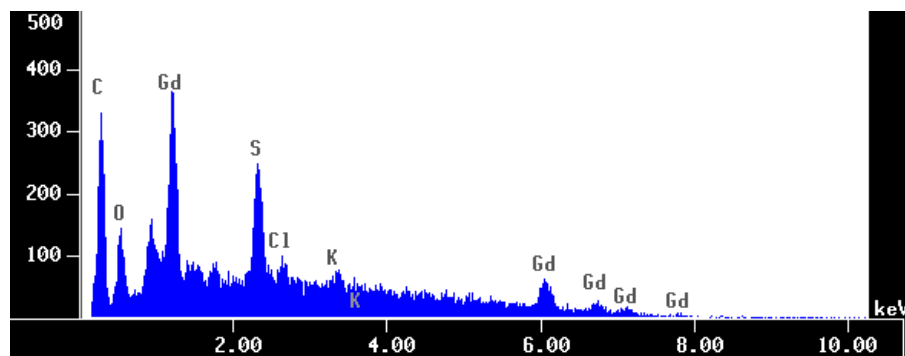


Figura 33: Análise de microsonda do filme cintilador comercial usado como referência (*Kodak - LANEX*)

Para a detecção da luz produzida usamos a montagem do próprio sistema de radi-

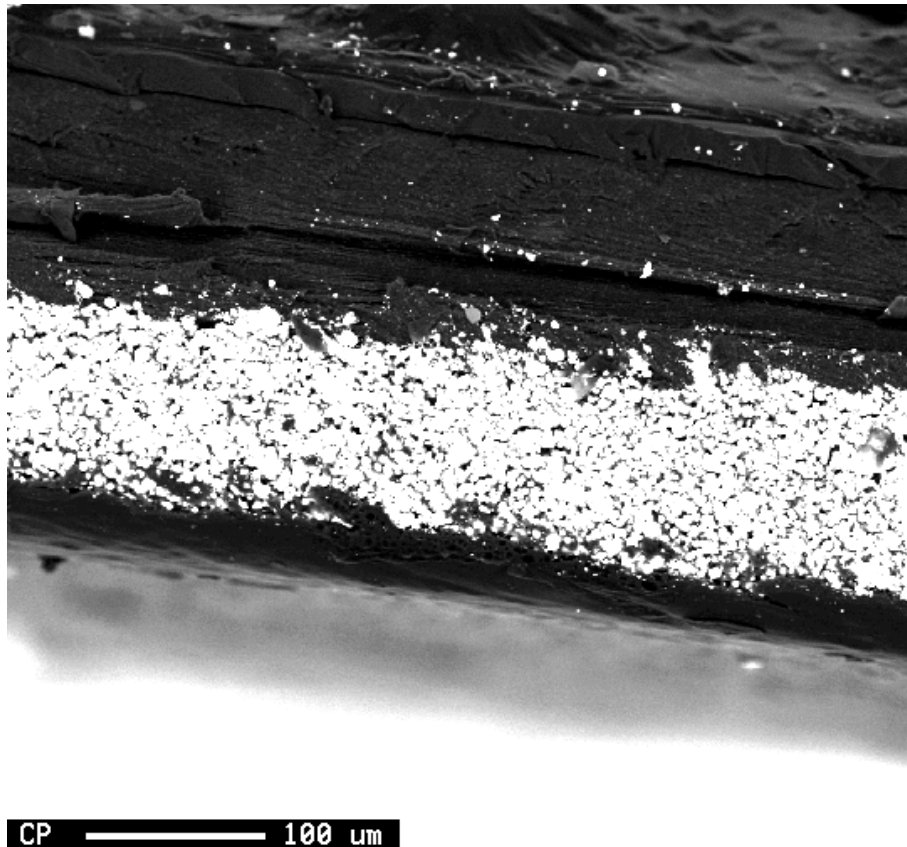


Figura 34: Micrografia do filme cintilador comercial usado como referência (*Kodak - LANEX*)

ografia direta com conversão indireta, como esquematizado na Figura 35. Para tanto, fabricamos um banco óptico com quatro cavaletes de altura regulável, Figuras 36 (a) e (b). Por motivos de segurança, fabricamos também uma caixa de ferro de 3 mm de espessura, que engloba toda a montagem (também vista na Figura 36(b)). A montagem consiste em um suporte, onde será colocado o filme cintilador, à distância de 37,3 cm do alvo do tubo de raios X. Essa distância é tal que a intensidade de raios X incidente em cada ponto do filme é aproximadamente igual. Uma câmera digital fica postada à 10 cm do filme. Essa câmera não pode estar em funcionamento automático, a fim de se obter imagens sob as mesmas condições. Por exemplo, o tempo de abertura do obturador deve ser igual para a fotografia do filme de referência e do filme analisado. Assim, definimos dois conjuntos de parâmetros operacionais da câmera que foram ajustados e mantidos em todas as imagens, e estão apresentados na Tabela 9.

Apenas uma área quadrada central da imagem foi usada nas medidas de intensidade relativa (corte: $804 \times 604 \rightarrow 510 \times 510$, em pixel). Essa parte da imagem é relativa à área de 3,3 cm \times 3,3 cm do filme. O cálculo da intensidade de luz produzida por um filme foi feito usando o recurso do *ImageJ Analyse* \rightarrow *Set Measurements* \rightarrow *Integrated Density* na imagem cortada. Com isso, obtivemos valores da intensidade de luz integrada da

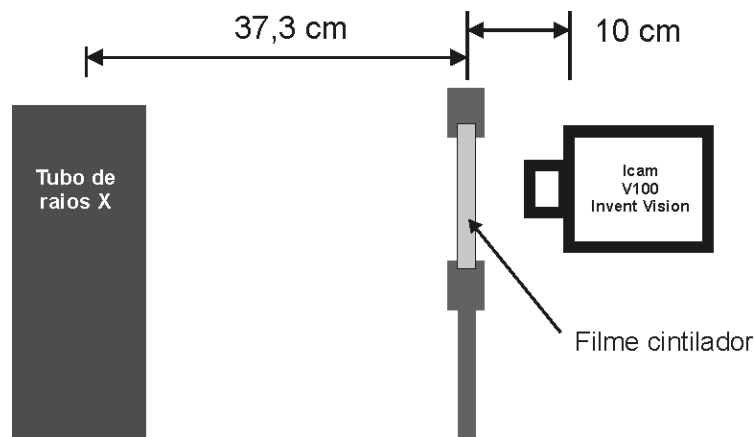


Figura 35: Ilustração da montagem de medida de intensidade relativa de luz produzida por um filme cintilador. A placa de vidro, que é o substrato do filme, fica do lado da câmera

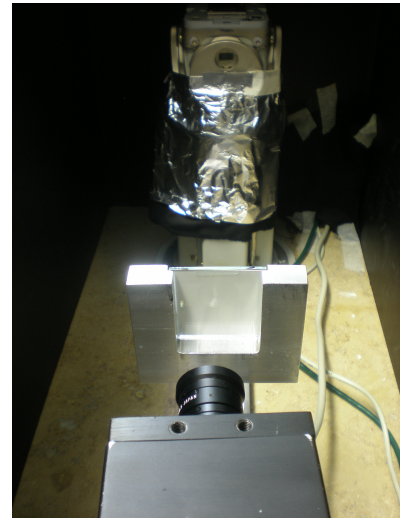


Figura 36: Em (a), fotografia do banco óptico fabricado com quatro cavaletes de altura regulável, e em (b) fotografia da montagem dentro da caixa de ferro de proteção radiológica

Tabela 9: Conjuntos de parâmetros operacionais da câmera que foram ajustados e mantidos em todas as imagens

Tensão e corrente no tubo de raios X	Tempo de abertura do obturador ^a	Ganho ^a	White balance
25 kV, 10 mA	3FF (64 ms)	3F (8×)	4
40 kV, 10 mA	91 (9,2 ms)	3F (8×)	4

(^a) os primeiros valores são números hexadecimais usados no *browse* da câmera

imagem dos filmes produzidos, da imagem do filme de referência e da imagem sem nenhum filme. Após conferir o foco da câmera, medimos os filme seguindo o seguinte padrão: a cada seis filmes medidos, o filme de referência era imageado. Usando o *Origin Pro 8*, transformamos os valores obtidos em valores relativos. Essa manipulação pode ser

esquematizada da seguinte forma

$$I_{relativa} = \frac{I_{filme} - I_{zero}}{I_{ref.} - I_{zero}}, \quad (6.1)$$

onde $I_{relativa}$ é a intensidade relativa de luz produzida, I_{filme} a intensidade de luz produzida pelo filme fabricado, $I_{ref.}$ a média das intensidades de luz produzida pelo filme de referência e I_{zero} a intensidade de luz integrada da imagem sem filme cintilador (correspondente ao *dark current*). Analisamos a intensidade relativa de luz produzida de vários filmes de espessura diferente de quatro materiais: $Gd_2O_2S : Eu$ -grande, $Gd_2O_2S : Eu$ -médio, $Gd_2O_2S : Eu$ -pequeno e $Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -pequeno, sob raios X gerados com corrente e tensão aplicada de 10 mA, 25 kV e 10 mA, 40 kV. Os gráficos de intensidade relativa em função da espessura estão apresentados nas Figuras 37, 38 e 39. Na primeira delas, fizemos a comparação das curvas de intensidade dos quatro materiais sob raios X de tensão de aceleração de 25 kV e 40 kV. Nas outras duas figuras, fizemos a comparação das curvas de intensidade, do mesmo material, sob as duas radiações.

Em todos esses gráficos, ajustamos os dados com a curva de intensidade de luz produzida pela função 5.4 elaborada no Capítulo 5. Os valores obtidos para o coeficiente de atenuação linear - da luz visível - (α , chamada de α_{ext} na seção 2.3), para o coeficiente de absorção linear total - dos raios X - (μ , seção 3.2), e para a constante A , que ajustam as curvas de intensidade, juntamente com a espessura do filme (t_c) que a otimiza, estão dispostos na Tabela 10.

Como já mostrado na Tabela 9, o tempo de abertura do obturador para a tensão de 25 kV foi 6,956 vezes maior que para a tensão de 40 kV. O tempo de abertura foi reduzido para a tensão mais alta pois as imagens produzidas sob essa radiação estavam ficando saturadas. Assim, para fazer a comparação entre as curvas do mesmo material sob radiação diferente (Fig. 38 e 39), tivemos que multiplicar os valores de intensidade relativa, referente à radiação produzida com 40 kV, pelo fator de 6,192. Esse fator é o valor 6,956 multiplicado pela razão entre a intensidade absoluta do filme de referência sob 40 kV e sob 25 kV. Dessa forma, obtivemos os valores respectivos às mesmas condições, pois a intensidade integrada de luz produzida é linearmente proporcional ao tempo de abertura do obturador.

Analisando os gráficos da Figura 37, vemos que o filme cintilador com maior tamanho de grãos é o mais eficiente. Isso se deve ao fato desse apresentar menor número de poros ou partículas da ordem do comprimento de onda da luz. Assim, seu coeficiente de atenuação linear é o menor dentre os quatro materiais (seção 4.2.2). Como esperado, o

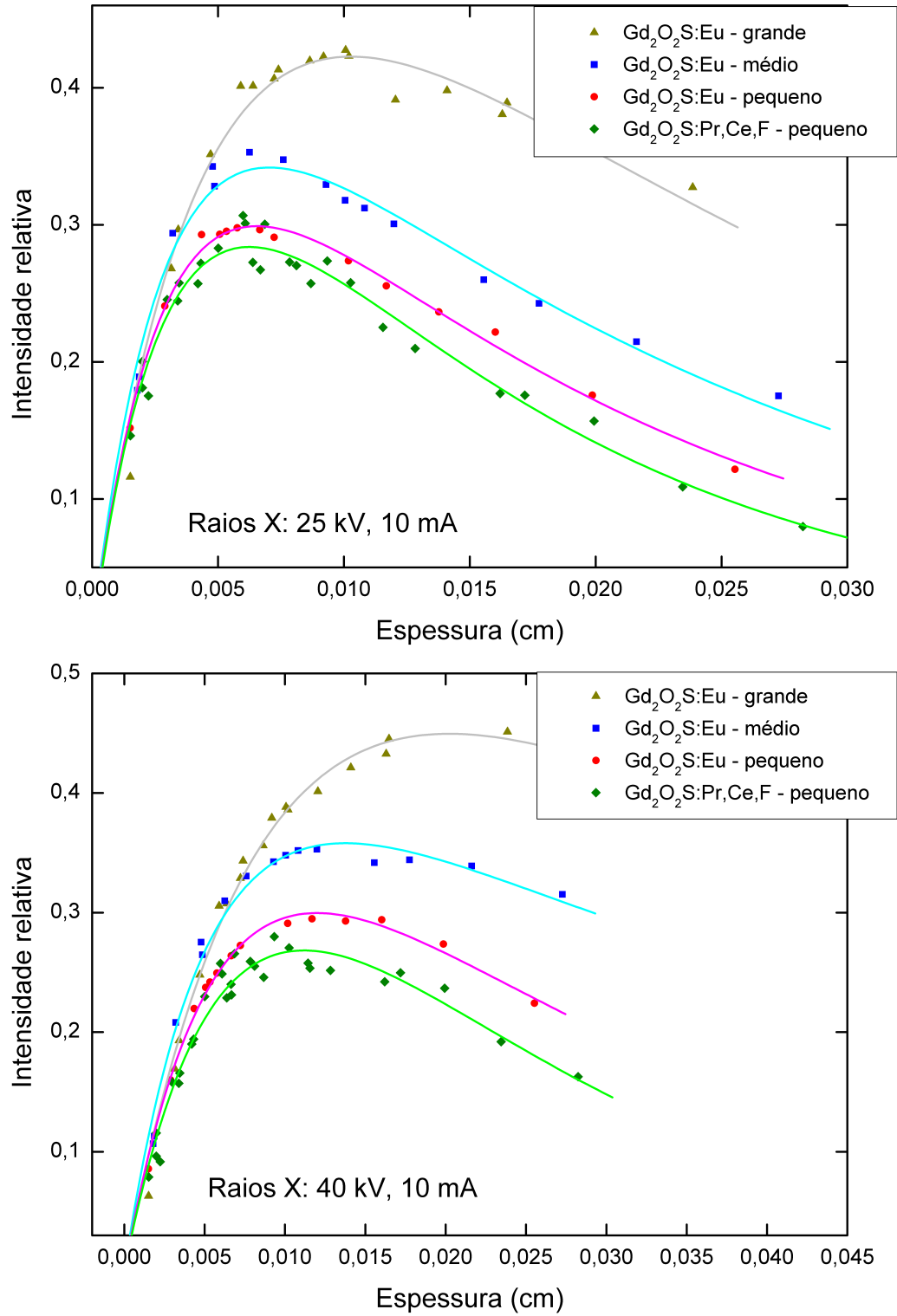


Figura 37: Comparação entre as curvas de intensidade relativa em função da espessura dos filmes produzidos com quatro materiais cintiladores diferentes para corrente de aceleração de 10 mA e tensão de aceleração de 40 kV, em (a), e 25 kV, em (b), no tubo de raios X

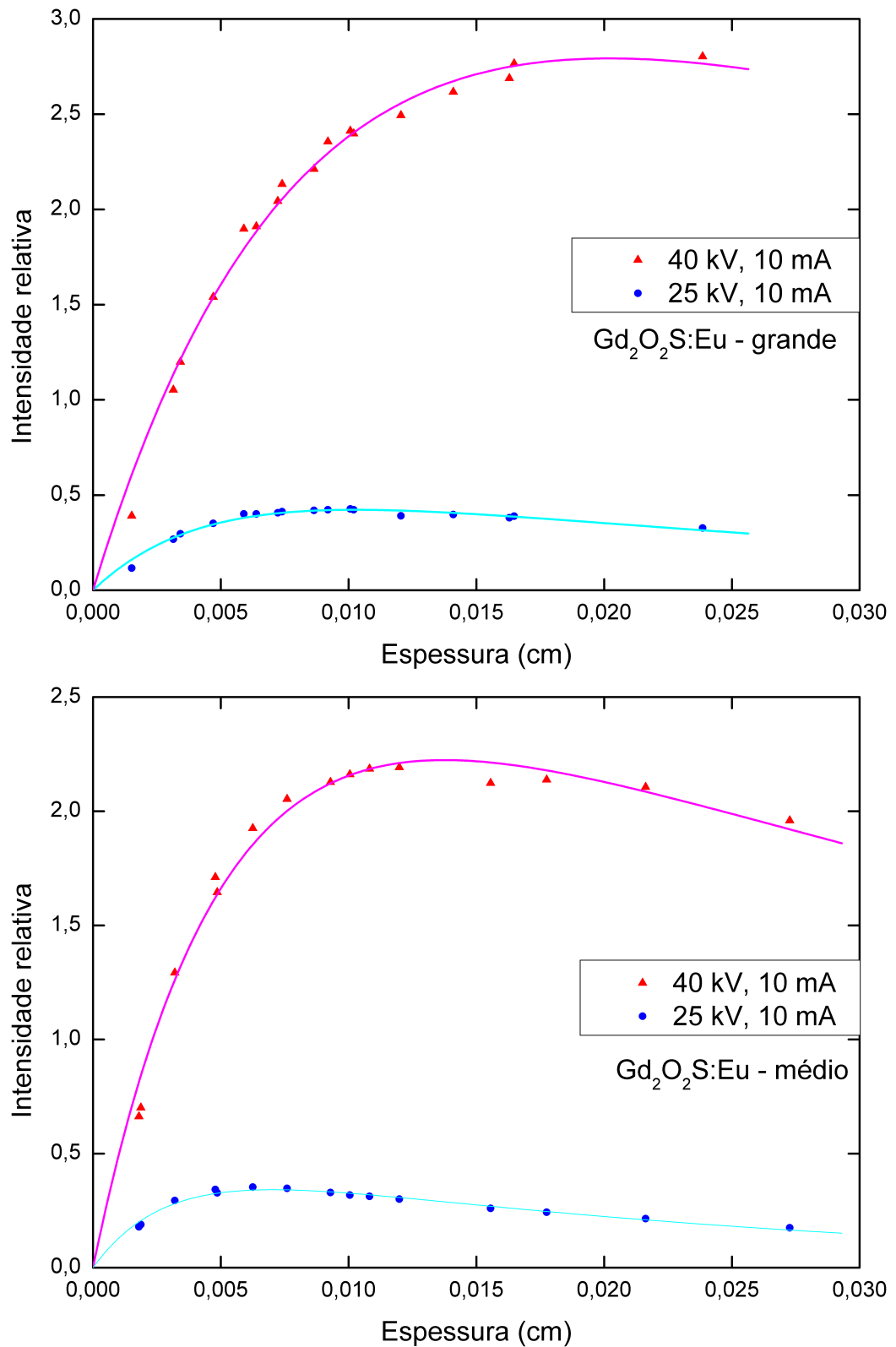


Figura 38: Comparação entre as curvas de intensidade relativa em função da espessura dos filmes sob duas energias de raios X distintas: corrente de aceleração igual a 10 mA e tensão de aceleração igual a 25 kV e 40 kV, para o $Gd_2O_2S:Eu$ -grande, em (a) e $Gd_2O_2S:Eu$ -médio, em (b)

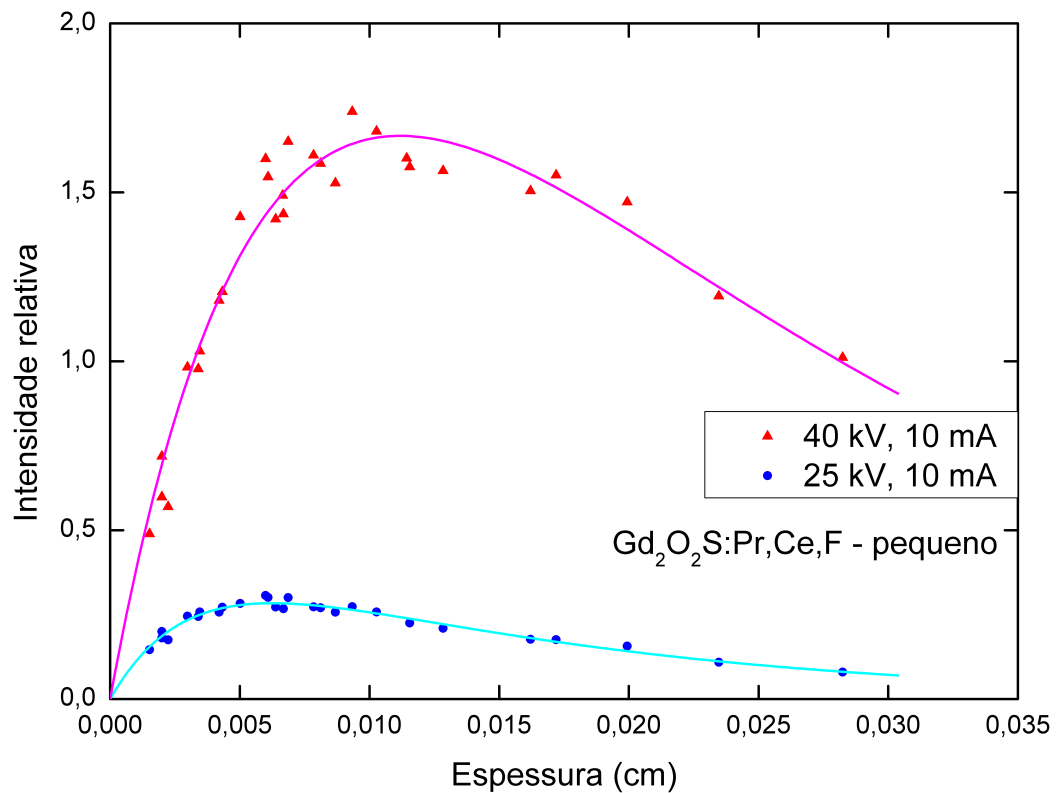
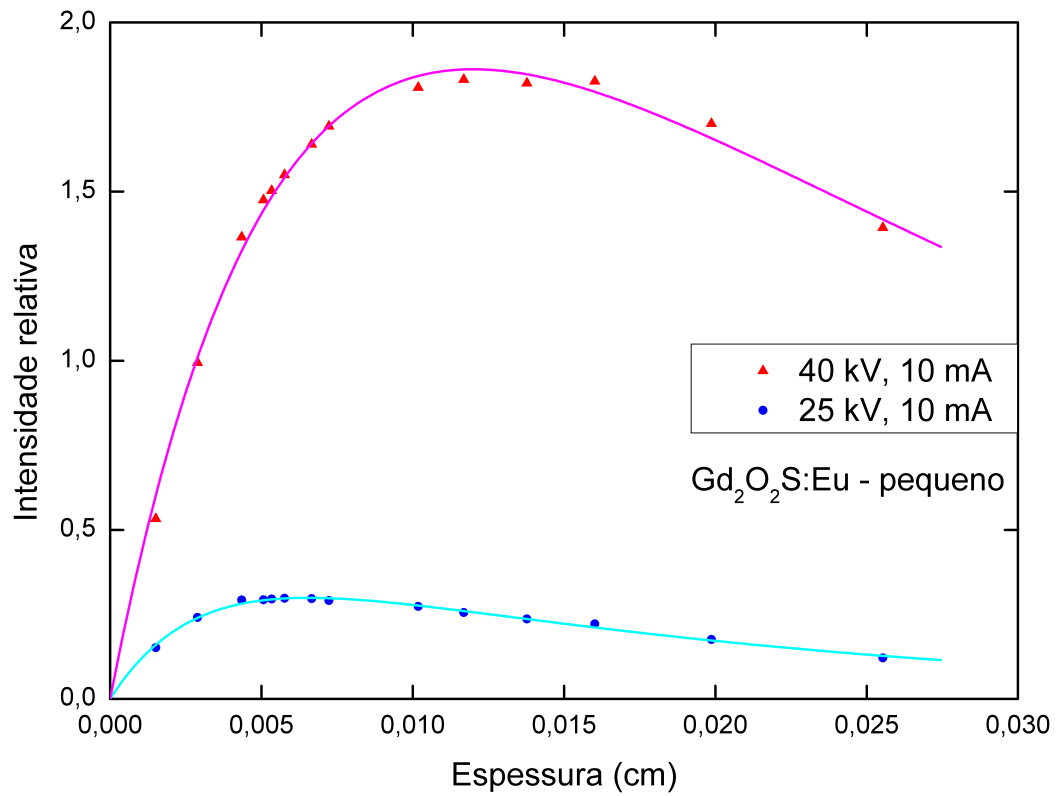


Figura 39: Comparação entre as curvas de intensidade relativa em função da espessura dos filmes sob duas energias de raios X distintas: corrente de aceleração igual a 10 mA e tensão de aceleração igual a 25 kV e 40 kV, para o $Gd_2O_2S:Eu$ -pequeno, em (a), e $Gd_2O_2S:Pr,Ce,F$ -pequeno, em (b)

Tabela 10: Coeficientes de atenuação linear (α), de absorção linear total (μ) e a constante (A), que ajustam a curva de intensidade relativa em função da espessura do filme, e a espessura ótima (t_c), para duas tensões aplicadas no tubo de raios X

Material	Raios X: 25 kV, 10 mA			
	μ (cm^{-1})	α (cm^{-1})	A (W/m^2)	t_c (μm)
Gd_2O_2S : <i>Eu</i> -grande	33 ± 8	216 ± 30	128 ± 7	103 ± 1
Gd_2O_2S : <i>Eu</i> -médio	43 ± 4	335 ± 28	155 ± 8	70 ± 1
Gd_2O_2S : <i>Eu</i> -pequeno	54 ± 3	329 ± 20	140 ± 6	66 ± 1
Gd_2O_2S : <i>Pr, Ce, F</i> -pequeno	68 ± 6	310 ± 27	135 ± 6	63 ± 1
	Raios X: 40 kV, 10 mA			
Gd_2O_2S : <i>Eu</i> -grande	15 ± 10	117 ± 26	442 ± 30	201 ± 1
Gd_2O_2S : <i>Eu</i> -médio	17 ± 5	193 ± 23	544 ± 27	138 ± 1
Gd_2O_2S : <i>Eu</i> -pequeno	35 ± 5	163 ± 15	463 ± 12	120 ± 1
Gd_2O_2S : <i>Pr, Ce, F</i> -pequeno	53 ± 14	140 ± 30	421 ± 19	112 ± 1

filme produzido com Gd_2O_2S : *Eu*-pequeno gera maior intensidade de luz produzida em comparação com o filme feito com Gd_2O_2S : *Pr, Ce, F*-pequeno. Isso por que a eficiência de conversão raios X \rightarrow luz visível é maior no material dopado com *Eu*, além desse apresentar melhor casamento espectral com o sensor CMOS da câmera (seções 4.2.5 e 4.3.1). Em todos, como foi previsto no modelo apresentado no Capítulo 5, existe uma espessura que otimiza a curva de intensidade de luz produzida. Os valores da espessura ideal apresentados na Tabela 10, foram gerados pela função 5.6, e parecem estar de acordo com os dados experimentais. Observamos também que a espessura ótima depende da radiação de trabalho, sendo proporcional à energia média do feixe de raios X.

Veja que, apesar das curvas teóricas terem ajustado bem os valores experimentais, os coeficientes de atenuação linear da luz visível (α) apresentam inconsistência. Era esperado que α não variasse ao se alterar a energia da radiação X incidente, pois esse valor se refere ao comportamento da matéria com relação à luz visível gerada - que nesse caso tem comprimento de onda fixo. Essa incoerência aponta um defeito no modelo utilizado. Como a aproximação da não dependência espectral da radiação X incidente é a parte mais sensível da teoria, como discutido na seção 5.6, acreditamos que seja ela o problema. Mesmo assim, percebemos que os valores de α são menores para o filme produzido com grãos grandes. Como já discutido, isso era esperado. Porém, o filme produzido com grãos médios deveria ser o segundo com menor valor de α . Mas devemos lembrar que esse filme é também o de menor densidade, favorecendo assim o espalhamento de luz e resultando em um valor de α semelhante ao dos filmes com grãos pequenos.

A constante A (que é equivalente à $F(\lambda) \cdot I_{xray0}(\lambda)$, veja seções 5.2 e 5.5), sob 40 kV é aproximadamente 3,5 vezes maior que o A sob 25 kV. Isso é explicado, em parte, pelo fato dessa constante ser proporcional à intensidade de raios X incidente. Outro fator que

tem influencia na constante A é a dependência da energia de raios X da eficiência de conversão raios X \rightarrow luz visível do material cintilador.

Observamos, ainda na Tabela 10, que o coeficiente de absorção de raios X (μ) diminui ao aumentar a energia média dos fótons, i. e., a tensão de aceleração dos elétrons no tubo de raios X. Esse efeito está de acordo com o que era esperado. A Figura 40 mostra o gráfico do coeficiente de absorção de massa (μ/ρ) do Gd_2O_2S em função da energia da radiação X, fornecido pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Veja que, na faixa entre 10 keV e 40 keV, esse coeficiente diminui com o aumento da energia dos raios X. Para poder comparar os valores de μ da Tabela 10 com os valores do banco de dados de referencia (NIST), calculamos o coeficiente de absorção linear total do filme usando a equação 3.8 apresentada na seção 3.2. Para tanto, fizemos as seguintes aproximações: o silicato de potássio representa 5 % da massa do filme, a densidade do filme é de 3,2 g/cm³, e as energias médias dos fótons criados com tensão de aceleração de 25 kV e 40 kV são 23 keV e 30 keV, respectivamente. Com isso, obtivemos os seguintes valores: $\mu = 80,2 \text{ cm}^{-1}$ para 25 kV e $\mu = 38,2 \text{ cm}^{-1}$ para 40 kV. Comparando com os valores obtidos na tabela, vemos que eles tem a mesma ordem de grandeza. Ainda observando os valores de μ da tabela, vemos que esses aumentam com a diminuição do tamanho das partículas. Isso deve ser resultado dos efeitos de interação dos raios X com a superfície dos grãos.

Esse experimento aponta as melhores espessuras de filmes produzidos pelo método de sedimentação, apresentados na seção 6.2. Mostra, também, que os filmes com grãos grandes resultam em maior intensidade de luz produzida. E demonstra a utilidade do modelo, apresentado no Capítulo anterior, para se prever a espessura ideal de um filme cintilador.

6.5 Análise do ligante

A análise das propriedades ópticas do ligante foi feita usando o equipamento de elipsometria (*M2000 - J. A. Woollam Co., Inc.*) do *Laboratório de Nanomateriais*³ da UFMG. Para tanto, produzimos filmes finos ($\approx 300 \text{ nm}$) de silicato de potássio com diversas concentrações de cloreto de bário em substrato de silício, utilizando a técnica de *spin coating*. A elipsometria mede a mudança na polarização da luz ao se transmitir ou refletir em um material. A mudança na polarização é representada pela razão da amplitude (Ψ), e

³<http://www.fisica.ufmg.br/~nanomat/>

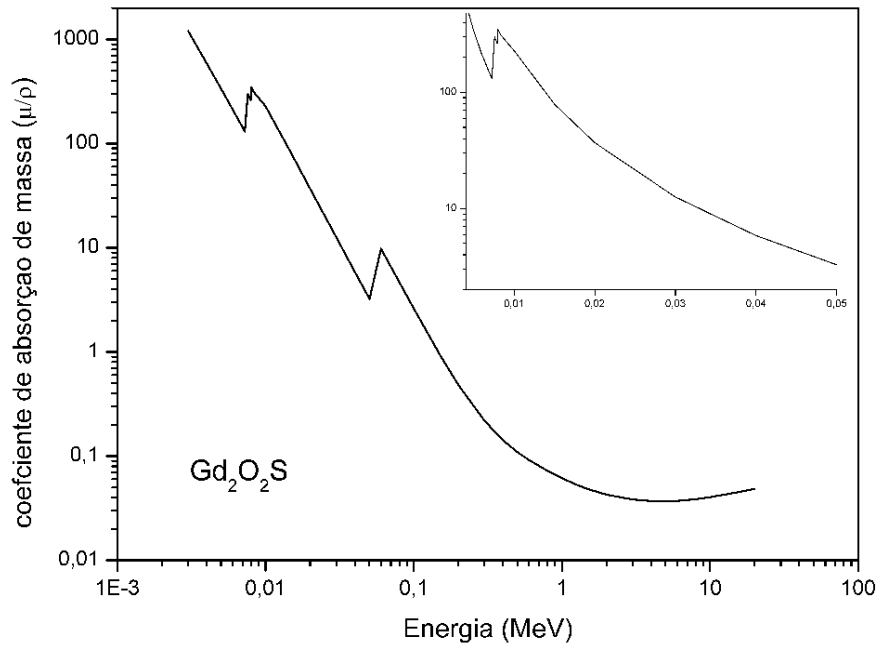


Figura 40: Coeficiente de absorção de massa do oxissulfeto de gadolínio. Fonte [51]

pela diferença de fase (Δ). A resposta medida depende das propriedades ópticas e da espessura do filme. Assim, a elipsometria é usada para determinar a espessura e as constantes ópticas do filme, bem como sua composição química, cristalinidade, rugosidade e concentrações de dopantes [52]. A medida é feita em três ângulos diferentes e analisa-se a resposta para centenas de comprimentos de onda dentro da faixa de 245 *nm* a 1690 *nm*. Da função teórica que ajusta a curva de dispersão experimental, obtêm-se os valores das constantes ópticas e da espessura do filme.

A parte real e imaginária do índice de refração (n e κ) e a espessura dos filmes de silicato de potássio com diferentes concentrações de cloreto de bário estão apresentados na Tabela 11. O espessura do filme de dióxido de silício sobre o substrato foi determinada como sendo: 2,40 *nm*. A Figura 41 mostra o ajuste do modelo de Cauchy nos dados experimentais. O MSE - valor que mede o erro do ajuste - ficou em torno de 20 para todos os filmes, o que é relativamente baixo. O modelo de Cauchy é geralmente usado em filmes transparentes ou parcialmente transparentes (geralmente semicondutores ou dielétricos dentro da energia do *gap*). A Figura 42 mostra a dispersão de n e κ do silicato de potássio puro.

Analisando a Tabela 11, vemos que o aumento da concentração do cloreto de bário no ligante aumenta a absorção de luz desse. Assim, a adição de $BaCl_2$ prejudica a intensidade de luz produzida. Esse aditivo é usado para aumentar a absorção de raios X, já que o *Ba* é um elemento pesado. Como discutido na subseção 4.2.3, a absorção de raios X pelo filme

Tabela 11: Valores da parte real (n) e imaginária (κ) do índice de refração de filmes de silicato de potássio com concentrações diferentes concentrações de cloreto de bário. A espessura desses filmes produzidos por *spin coating* também está apresentados. Essas medidas foram realizadas usando a técnica de elipsometria

$BaCl_2/K_2SiO_3$ (w/w)	Concentração relativa ^a	n^b	$\kappa^b (\times 10^{-3})$	Espessura (nm)
0	0	1,48	2,5	308
0	0	1,47	2,9	290
0,0023	0,08	1,47	4,4	311
0,0047	0,16	1,47	4,9	295
0,0187	0,63	1,48	4,1	316
0,0375	1,25	1,48	7,1	310
0,0749	2,50	1,46	19,8	329

(^a) relativa a concentração utilizada na deposição por sedimentação da seção 6.2: $BaCl_2/K_2SiO_3 = 0,030$

(^b) valores relativos ao comprimento de onda da luz igual a 627 nm

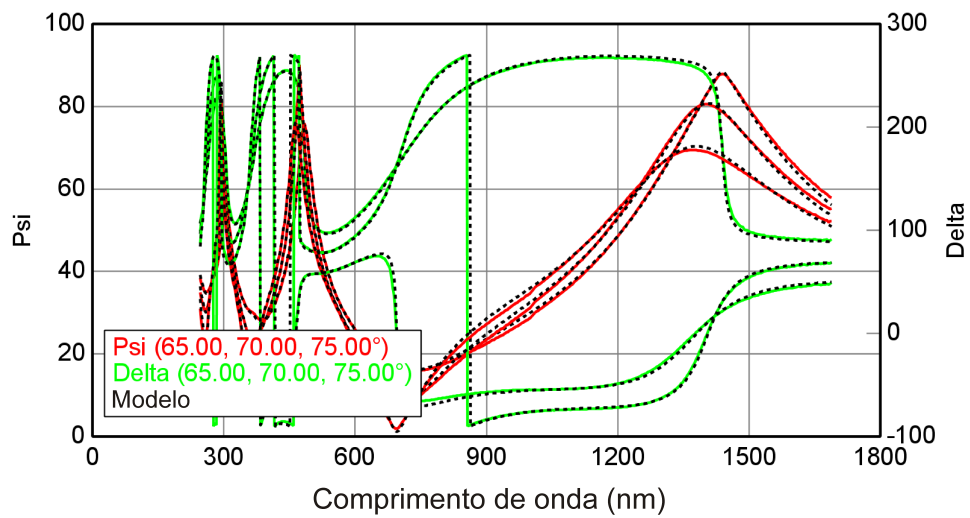


Figura 41: Ajuste do modelo de Cauchy nos dados experimentais do filme de 308 nm de espessura de silicato de potássio puro

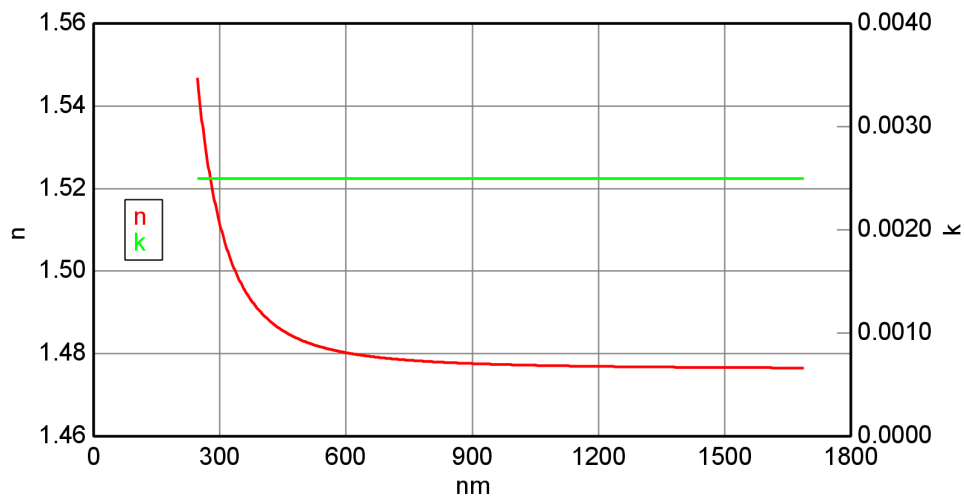


Figura 42: Dispersão de n e κ do filme de 308 nm de espessura de silicato de potássio puro

deve ser alta para que os fótons de raio X não absorvidos não provoquem ruídos na imagem ou mesmo defeitos no sensor. Dessa forma, observa-se dois efeitos que competem entre si. Quanto mais cloreto de bário tiver no ligante, melhor será a absorção. Porém, pior será a intensidade de luz produzida. Observa-se, também na Tabela 11, que a parte real do índice de refração do ligante não varia com a adição do $BaCl_2$. Essa permanece quase constante em torno de 1,47. Logo, o ligante também serve para diminuir a diferença de índices entre os grãos e os antigos espaços vazios. Porém, a razão entre os índices permanece alta:

$$m = \frac{n_{Gd_2O_2S}}{n_{K_2SiO_3}} \approx 1,5. \quad (6.2)$$

A micrografia do material do filme produzido por sedimentação, como apresentado na seção 6.2, (Figura 43) mostra que o ligante está agindo mais como cola, que liga as partículas, do que como uma matriz sólida. Assim, apesar do ligante ter índice de refração relativo ($m = 1,5$) menor que o do ar ($m = 2,2$), ele não está preenchendo todos os espaços, e os poros no filme estão agindo como eficientes centros espalhadores. O aumento da concentração do silicato de potássio na solução para sedimentação não reflete em um aumento do ligante no filme. Isso acontece porque apenas o silicato de potássio que encapa cada grão, em suspensão na solução, incorporará o filme no final.

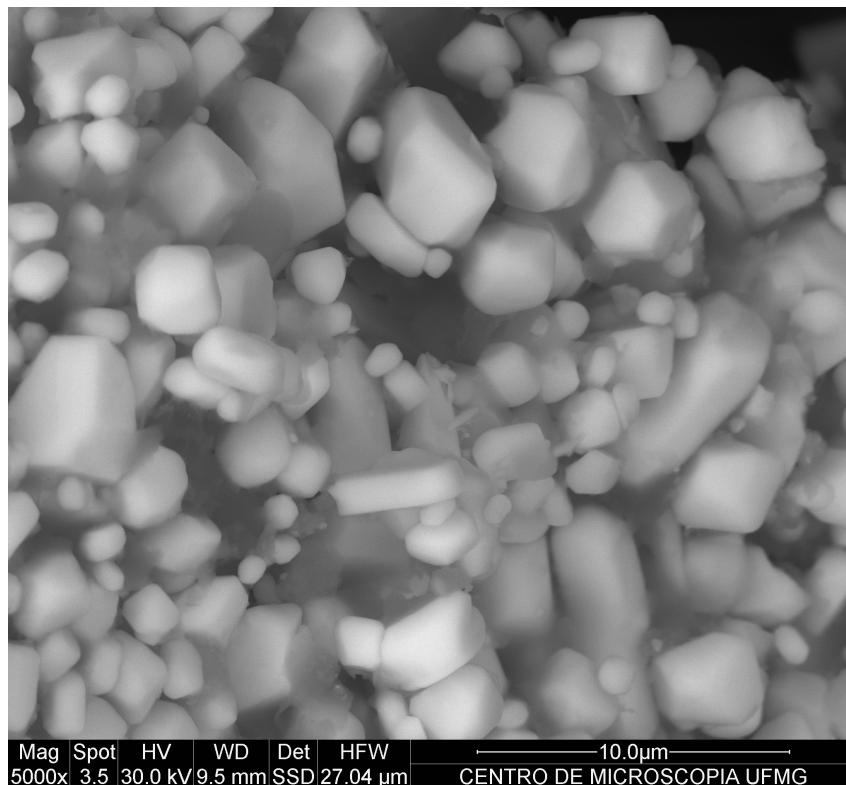


Figura 43: Micrografia do material do filme produzido com $Gd_2O_2S : Pr, Ce, F$ -pequeno por sedimentação. Foi utilizado o equipamento de microscopia eletrônica de varredura do *Centro de Microscopia da UFMG*

6.6 Produção do filme por conformação mecânica

Na busca por produzir um filme espesso cintilador onde o ligante entra como matriz sólida, incorporando todas as partículas e eliminando a maior parte dos espaços vazios, ou poros, elaboramos um método simples de produção de filme cintilador que chamaremos de *método de conformação mecânica*. O método consiste na mistura do pó cintilador com o silicato de potássio (KCD-75) em sua forma mais viscosa (400 a 600 *cP* à 25°C). Devido a alta viscosidade do K_2SiO_3 , essa mistura é muito difícil de fazer pelos métodos tradicionais, como usando um agitador magnético. Porém, conseguimos fazer tal mistura de uma forma simples e eficiente. Misturamos por cerca de 10 minutos as quantidades adequadas de KCD-75 e do cintilador particulado em um gral, assim como se estivéssemos moendo sólidos. Depois disso, a mistura fica em um estado físico de altíssima viscosidade, aparentando uma borracha ou massa de modelar. Esse material fica estável, e o cintilador não decanta mais. As concentrações volumétricas ideias são: $K_2SiO_3 : Gd_2O_2S \rightarrow 1,5 : 1$. Veja que por K_2SiO_3 estamos nos referindo apenas à mistura sólida de SiO_2 e K_2O .

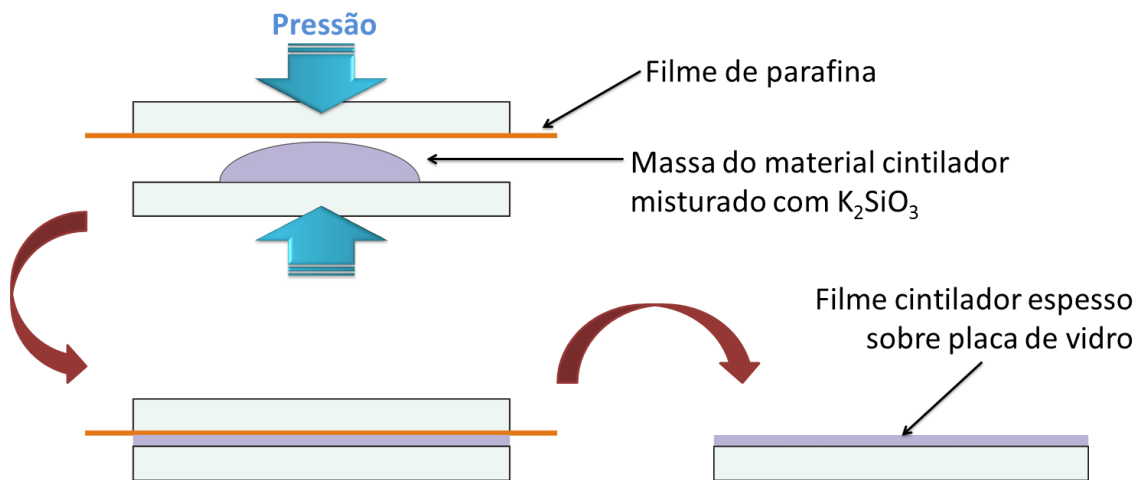


Figura 44: Ilustração do método de preparação de filme cintilador por conformação mecânica

Para a fabricação do filme, prensamos essa massa entre duas lâminas de vidro, colocando um separador de espessura definida entre as placas (50 μm - *Scotch Magic Tape*). Porém, essa massa irá aderir ao vidro. Assim, colocamos um filme de parafina (*Parafilm M*) entre a massa e um dos vidros. Esse filme é adequado pois não adere ao silicato de potássio e não enruga como faria um *papel manteiga*. Após prensar o filme, retiramos o *Parafilm M* puxando em uma das pontas. Caso usássemos uma placa sólida - acrílico por exemplo - no lugar do *Parafilm M*, o filme cintilador estragaria na retirada dele. O filme produzido apresenta superfície bastante lisa. Por fim, colocamos o filme para secar em

estufa à 40°C por 24 horas. Esse método está ilustrado na Figura 44

Por esse método, produzimos um filme de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}, \text{Ce}, \text{F}$ -pequeno com intensidade relativa de luz produzida igual a 0,217. Veja que, pelo método de sedimentação, o melhor filme para esse material tem intensidade relativa de luz produzida igual a 0,307. Resumindo, com esse método, sem qualquer otimização de espessura, conseguimos produzir um filme de boa homogeneidade com intensidade relativa de 70% da intensidade relativa do melhor filme produzido com o mesmo material pelo método de sedimentação. Além disso, esse método é muito mais rápido - 15 minutos para cada filme. Assim, esse novo método parece ser muito promissor. Quando otimizado, poderá produzir filmes homogêneos com alta intensidade de luz produzida.

6.7 Medida de resolução espacial - MTF

O filme cintilador é um componente do sistema de imageamento de raios-X, e dessa forma, possui papel importante na qualidade da imagem final. A qualidade de imagem pode ser vista como a resolução espacial ou o quanto dois objetos podem ser aproximados ainda podendo ser distinguidos na imagem. A avaliação da resolução espacial da imagem produzida pelo sistema reflete o desempenho óptico de cada componente. Esta avaliação pode ser feita analisando diversos critérios, como por exemplo: em termos do *modulation transfer function* (MTF), *encircled energy* ou *rms blur diameter* [53].

O MTF é o critério de avaliação de resolução mais usado haja vista ser o mais compreensivo e simples de medir. A Figura 45 é uma representação do fenômeno a ser avaliado. Começamos com um objeto ou alvo que varia sua intensidade senoidalmente. Este alvo é fotografado pelo sistema a ser testado e a imagem gerada apresenta um padrão de intensidade. Devido a características físicas do filme cintilador bem como outros fatores do sistema de imageamento, como a difração, aberração óptica nas lentes e erros de alinhamento, a imagem será degradada e assim a diferença entre a intensidade máxima e mínima diminuirá.

Vamos definir alguns termos:

$$\text{Modulação} = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}, \quad \text{MTF} = \frac{\text{modulação na imagem}}{\text{modulação no objeto}}. \quad (6.3)$$

A modulação é simplesmente a intensidade máxima menos a intensidade mínima dividida pela intensidade máxima mais a intensidade mínima. O MTF é a razão entre a

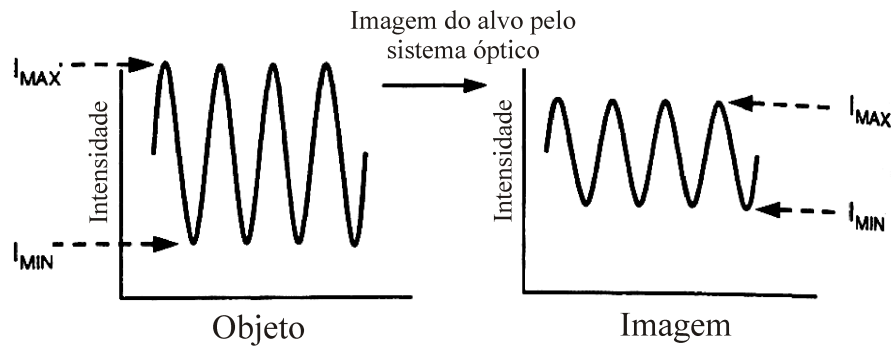


Figura 45: Ilustração esquemática da diminuição da modulação. Fonte: [53]

modulação na imagem e a modulação no objeto em função da frequência espacial, que é comumente vista na forma de pares de linhas por milímetro (*lpm*, da sigla em inglês) ou ciclos por milímetro (*cpm*). Logo, *MTF* representa a transferência da modulação do objeto para a imagem em função da frequência espacial [53].

De forma geral, para avaliação de componentes ópticos de uma câmera, fotografa-se um padrão periódico de barras pretas em fundo branco com diferentes frequências espaciais, como mostra a Figura 46(a). Plota-se, então, a intensidade da imagem, que varia espacialmente de forma senoidal e com frequência determinada pelo alvo. Depois é só medir o MTF em função da frequência. A Figura 46(b) é um exemplo de tal gráfico resultante. Porém, para a medida do MTF do sistema de imageamento de raios-X, o esquema é ligeiramente diferente: um objeto com padrão periódico de barras de metal pesado, como ouro ou chumbo, chamado *phantom*, é postado na frente do filme cintilador. Ao irradiar este padrão com raios-X, será projetado no filme cintilador um padrão periódico onde se varia a intensidade do raio-X incidente. Após a conversão, poderá ser visto do outro lado do filme um padrão de linhas com intensidade de luz variante. Onde havia o metal haverá linhas escuras e onde não havia metal haverá regiões claras. Daí em diante, repete-se o procedimento padrão para gerar um gráfico do MTF em função da frequência espacial das barras de metal. A Figura 47 ilustra tal procedimento.

Uma propriedade importante do MTF é que o MTF do sistema inteiro (*Sensor CMOS + lentes + filme cintilador*) pode ser dado pelo produto dos MTFs de cada componente [54].

$$MTF_{sistema} = MTF_{sensor} \times MTF_{lentes} \times MTF_{filme},$$

desta forma poderemos avaliar o MTF do filme cintilador medindo o MTF do sistema com o filme e do sistema sem o filme cintilador.

Para facilitar a comparação entre o MTF de diferentes sistemas ou componentes

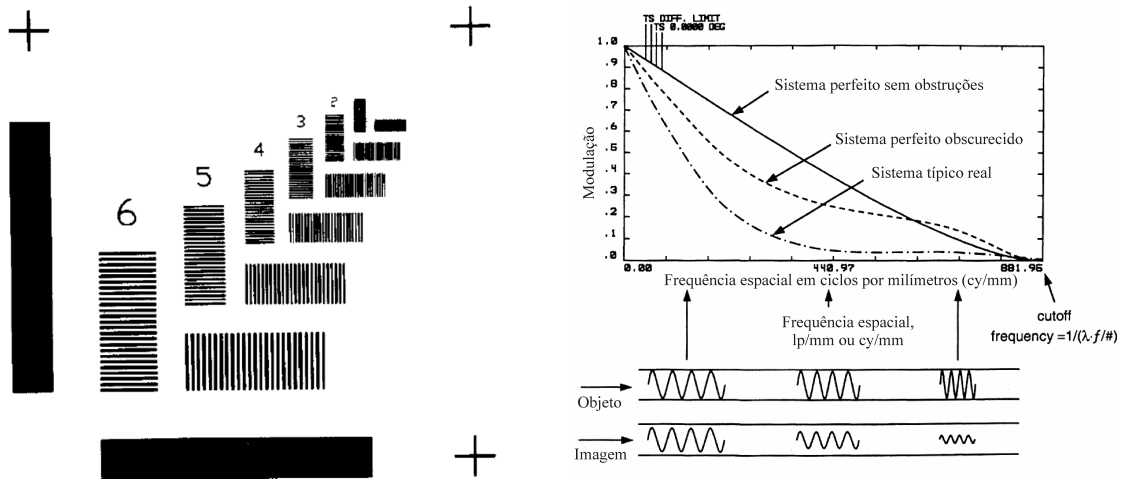


Figura 46: Exemplo de um alvo para medição de MTF, em (a), e de curvas típicas de MTF, em (b). Fontes: [54] e [53]

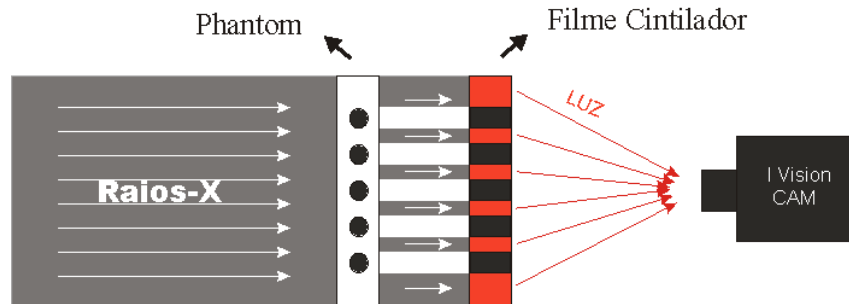


Figura 47: Ilustração esquemática da montagem para medida de MTF de um filme cintilador

ópticos, comumente opta-se pela comparação da frequência espacial à $MTF = 0,5$ ou à $MTF = 0,1$. Quanto maior a frequência espacial para um dado MTF, melhor a qualidade de imagem.

As propriedades do filme cintilador que mais interferem na resolução espacial, aumentando o MTF dele, são: espessura fina, alta transparência e homogeneidade. Tamanho pequeno das partículas, utilizadas na fabricação do filme, também é significativo. Veja então que ao otimizar a intensidade de luz produzida pode-se diminuir a resolução espacial do filme. São duas características que competem. G. C. Tyrrell, et al [46], aponta uma relação entre luz produzida e resolução espacial de filmes comerciais, como mostrado na Figura 48. Veja que o filme com melhor resolução espacial apresenta a menor intensidade de luz produzida. Em outro artigo, M. Pokric, et al [55], revela que as condições que otimizam a resolução espacial e intensidade de luz produzida, para detectores que operam dentro da faixa de 5 a 25 keV, são: densidade superficial de 10 mg/cm^2 e partículas de $4 \mu\text{m}$. Veja que, se aplicássemos esses valores, a intensidade de luz produzida pelo filme, feito neste trabalho pelo método de sedimentação, seria apenas 64 % da intensidade de

luz produzida pelo filme otimizado, e 92 % da intensidade de luz produzida pelo filme otimizado produzido com grãos de mesmo tamanho.

Apesar de ser uma propriedade de filme muito importante, não realizamos tais medidas nos filmes produzidos neste trabalho. Durante certo tempo, estivemos empenhados em construir um phantom de raios X para realizar os testes. Este seria um padrão de linhas de chumbo, com frequências variando de 0,25 *lpm* a 10 *lpm*, como apresentada na Figura 49. Mas devido ao curto tempo, não pudemos concluir tal experimento.

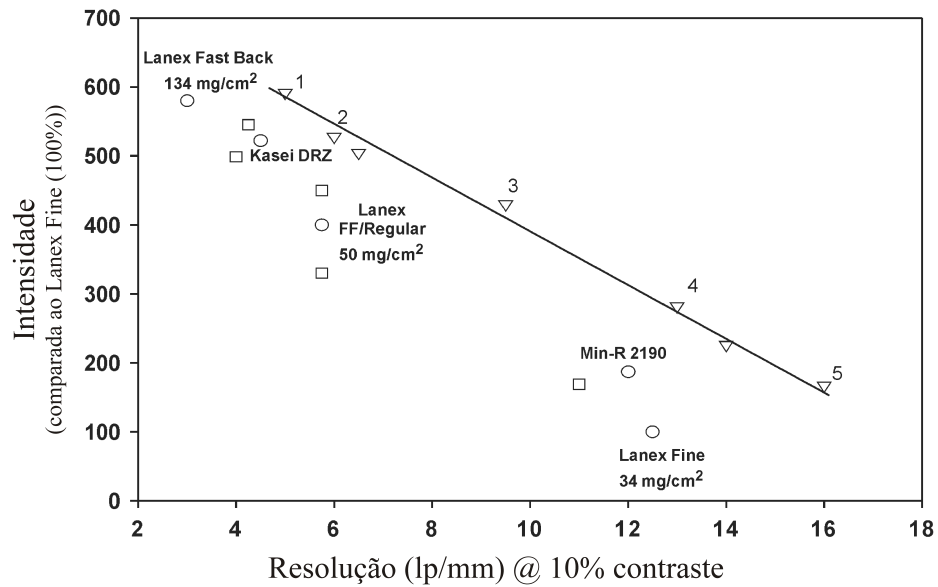


Figura 48: Relação entre a intensidade de luz produzida e a resolução espacial para uma série de filmes cintiladores comerciais. Fonte: [46]

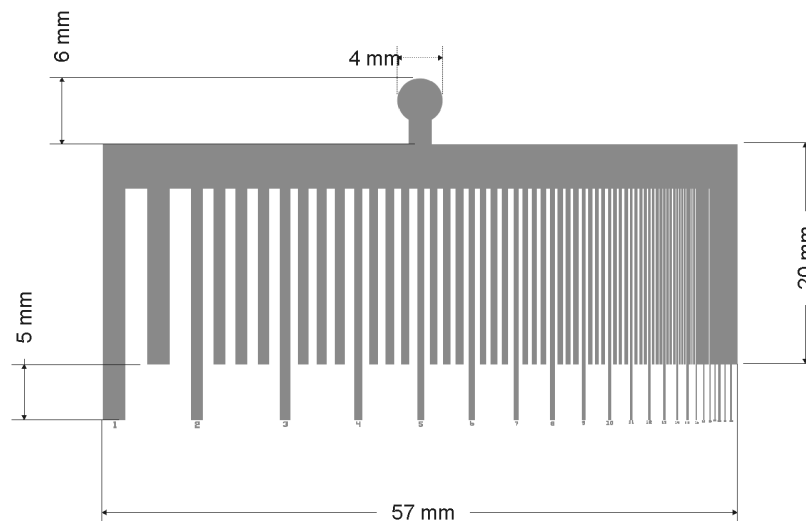


Figura 49: *Layout* do phantom de raios X a ser produzido

7 *Conclusões e Perspectivas*

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de métodos para produção de filmes cintiladores de alta eficiência para aplicação na área médica. Para tanto estudamos as propriedades ópticas de sólidos - com ênfase na luminescência de materiais cintiladores - e a geração e interação da radiação X com a matéria. Estudamos, também, as propriedades de filmes cintiladores, e com isso, escolhemos o melhor material para a aplicação desejada: $Gd_2O_2S : Eu^{3+}$. Baseando nos conceitos estudados, criamos um modelo simples que relaciona a intensidade de luz produzida por um filme cintilador e a sua espessura. Com essa ferramenta, previmos as variáveis de maior influência na intensidade de luz produzida, sendo essas o foco para otimização da eficiência dos filmes.

Com êxito, conseguimos produzir filmes cintiladores por dois métodos diferentes: sedimentação e conformação mecânica. Esses métodos foram detalhadamente apresentados como receitas para a preparação de filmes de alta homogeneidade e eficiência de conversão raios X \rightarrow luz visível.

Com os filmes produzidos, fizemos um estudo quantitativo da relação entre a espessura do filme e a intensidade de luz produzida por ele, e o comparamos com o modelo teórico. Como resultado, apresentamos as espessuras que otimizam a eficiência dos filmes preparados com cintiladores de diferentes tamanhos de grãos. As Figuras 50 e 51 mostram algumas radiografias feitas com filmes cintiladores produzidos por sedimentação.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, acreditamos que o casamento entre os índices de refração do material cintilador e do ligante seja a chave para um aumento considerável da eficiência do filme e da qualidade de imagem gerada pelo sistema de imageamento. Projetos futuros já estão em pauta, como estudar as propriedades ópticas de filmes cintiladores com ligante de dióxido de titânio (TiO_2) ou o titanato de bário ($BaTiO_3$), que são materiais com índice de refração $n = 2,5$ e $n = 2,4$, respectivamente. Com esses, o índice de refração relativo cairia para aproximadamente $m = 1,1$, e a perda de luz por espalhamento seria seguramente reduzida.

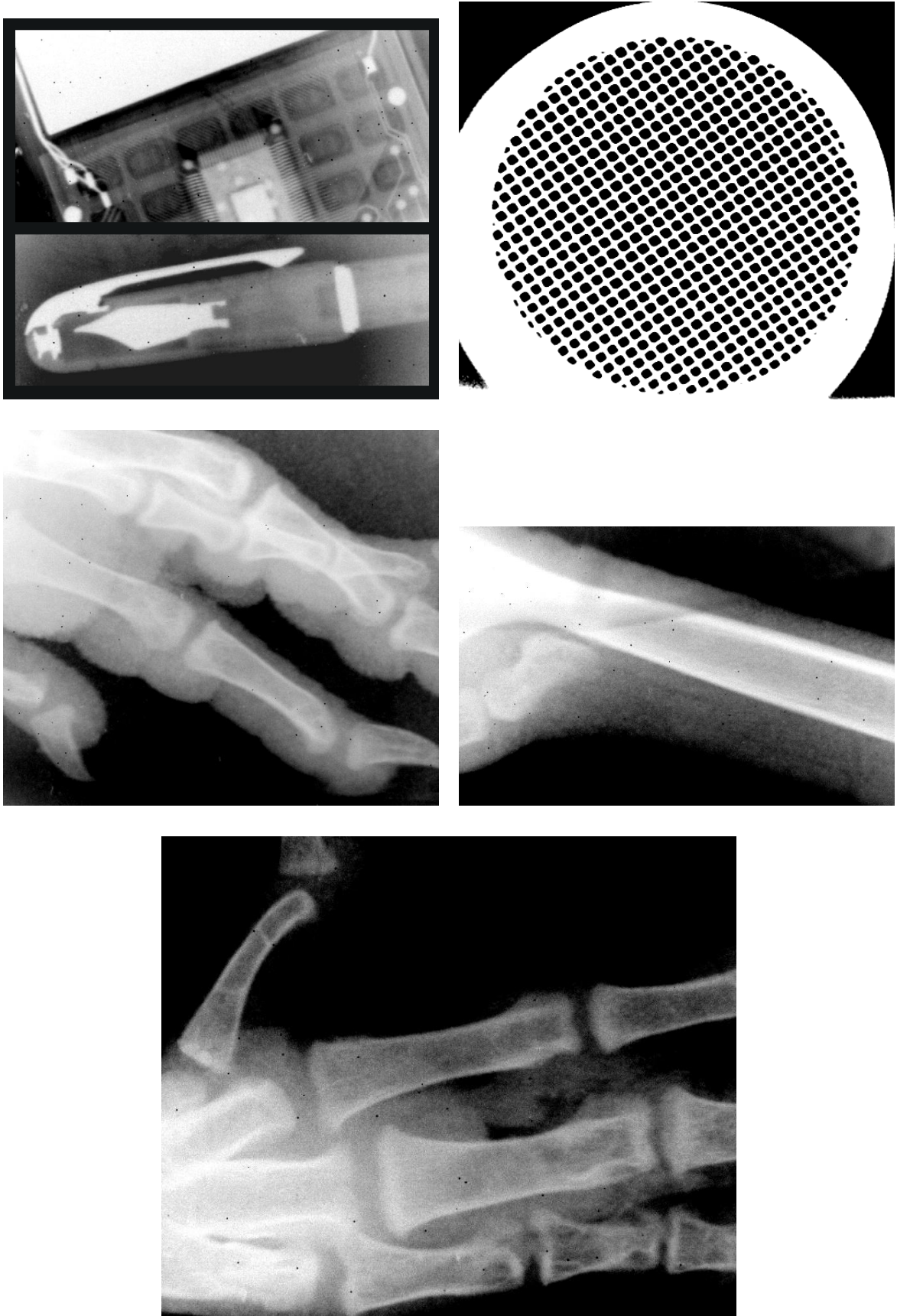


Figura 50: Radiografias de uma calculadora e de uma caneta tinteira, em (a), de uma grade metálica de furos de 1 *mm*, em (b), e de um pé de frango, em (c), (d) e (e). Todas foram feitas com filmes cintiladores produzidos por sedimentação. Observe que as partes claras correspondem a materiais que atenuaram melhor o feixe de raios X, pois as imagens passaram por um processo de inversão de contraste (L.U.T.).



Figura 51: Radiografias de uma asa de frango, em (a), e de um bico de frango, em (b). As duas radiografias foram feitas com filmes cintiladores produzidos por sedimentação. Observe que as partes claras correspondem a materiais que atenuaram melhor o feixe de raios X, pois as imagens passaram por um processo de inversão de contraste (L.U.T.).

Referências

- [1] C. M. Michail, I. G. Valais, A. E. Toutountzis, N. E. Kalyvas, G. P. Fountos, S. L. David, I. S. Kandarakis and G. S. Panayiotakis, *Light emission efficiency of $Gd_2O_2S : Eu$ (GOS:Eu) powder screens under x-ray mammography conditions*, Transactions on Nuclear Science, **55** No 6 (2008) 3703-3709.
- [2] M. Körner, C.H. Weber and W. Stefan, *Advances in Digital Radiography: Physical Principles and System Overview*, RadioGraphics, **27** no3 (2007) 675-687.
- [3] M. Nikl, *Scintillation detectors for x-rays*, Meas. Sci. Technol., **17** (2006) 605-614.
- [4] Mark Fox, *Optical properties of solids*, Oxford Univ Pr, (2010).
- [5] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Printed in the United States of America, (1983).
- [6] William M. Yen, Shigeo Shionoya and Hajime Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*, CRC Press, (2007).
- [7] R. Eisberg and R. Resnick, *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*, Wiley: New York, (1974).
- [8] Gerhard Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, New York - Dover Publications, (1937).
- [9] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Berlin: Springer Verlag, (1994).
- [10] A. Rubinowicz, *Multipole radiation in atomic spectra*, Rep. Prog. Phys., **12** (1949) 233-247.
- [11] G. Blasse and A. Brill, *Characteristic Luminescence*, Philips Technical Review, **12** (1970) 304-330.
- [12] G. H. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience Publishers, New York, (1968).
- [13] G. Blasse, *On the Eu^{3+} Fluorescence of Mixed Metal Oxides. IV. The Photoluminescent Efficiency of Eu^{3+} -Activated Oxides*, J. of chem. Phys., **45** No7 (1966) 2356-2359.
- [14] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam and A. Meijerink, *Visible quantum cutting in Eu^{3+} -doped gadolinium fluorides via downconversion*, Journal of Luminescence, **82** (1999) 93-104.
- [15] G. L. Clark, *Applied X-rays*, ACS Publications, v. **37** No 4 (1933).

- [16] J. H. Williams, *Relative Intensities and Transition Probabilities of the K-Series Lines of the Elements 24 to 52 by the Ionization Chamber Method*, Physical Review, **44** (1933) 146-154.
- [17] J. Als-Nielsen and Des McMorrow, *Elements of modern X-ray physics*, Wiley Chichester, v. **2** (2001).
- [18] D. L. Webster, W. W. Hansen and F.B. Duveneck, *X-Ray Line Intensities and Cathode-Ray Retardation in Targets of Silver*, Physical Review, **44** (1933) 258-264.
- [19] N. F. M. Henry (Symmetry groups), J. S. Kasper (Mathematical tables), C. H. MacGillavry (Physical and chemical tables), *International tables for x-ray crystallography, volume II*, The Kynoch Press, (1969).
- [20] Edited by A. J. C. Wilson, *International tables for crystallography, volume C: mathematical, physical and chemical tables*, Klumer Academic Publishers, (1995).
- [21] C. W. E. van Eijk, *Inorganic scintillators in medical imaging*, Phys. Med. Biol., **47** (2002) R85-R106.
- [22] M. L. Taylor, R. D. Franich, J. V. Trapp and P. N. Johnston, *The effective atomic number of dosimetric gels*, Aust. Phys and Eng. Sci. in Med., **31** No 2 (2008) 131-138.
- [23] C. Greskovich and S. Duclos, *Ceramic Scintillators*, Annual Review of Materials Science, **27** (1997) 69-88.
- [24] <http://www.phosphor-technology.com>
- [25] A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski, H. Lingertat, V. V. Nagarkar, S. V. Tipnis and S. R. Mille, *A new lutetia-based ceramic scintillator for X-ray imaging*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, **488** (2002) 579-590.
- [26] J. M. Boone, J. M. Seibert, J. M. Sabol and M. Tecotzky, *A Monte Carlo study of x-ray fluorescence in x-ray detectors*, Medical Physics, **26** (1999) 905-916.
- [27] G. V. Anan'eva, E. I. Gorokhova, V. A. Parfinskii and O. A. Khristich, *Optical properties of Gd₂O₂S-based ceramic*, J. Opt. Technol., **72** (2005) 58-61.
- [28] Imagem gerada pelo programa *Mercury 2.2* (www.ccdc.cam.ac.uk/mercury) usando dados fornecidos pela Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).
- [29] M. Raukas, K. C. Mishra, C. Peters, P. C. Schmidt, K. H. Johnson, J. Choi and U. Happek, *Electronic structure and associated properties of Gd₂O₂S : Tb³⁺*, Journal of Luminescence, **87** (2000) 980-982.
- [30] P. A. Rodnyi, *Energy Levels of Rare-Earth Ions in Gd₂O₂S*, Optics and Spectroscopy, **107** No 2 (2009) 270-274.
- [31] M. Ishii and M. Kobayashi, *Single cristal for radiation detectors*, Prog. Crystal Growth and Charact., **23** (1991) 245-311.
- [32] C. W. Struck and W. H. Fonger, *Role of the charge-transfer states in feeding and thermally emptying ⁵D states of Eu³⁺ in Yttrium and lanthanum oxysulfides*, Journal of Luminescence, **1,2** (1970) 456-469.

- [33] J. Thirumalai, R. Chandramohan, R. Divakar, E. Mohandas, M. Sekar and P. Parameswaran, *Eu³⁺ doped gadolinium oxysulfide (Gd₂O₂S) nanostructures – synthesis and optical and electronic properties*, *Nanotechnology*, **19** (2008) 1-7.
- [34] W. M. Yen and M. J. Weber, *Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties*, CRC Press, (2004).
- [35] S. Chatterjee, V. Shanker and H. Chander, *Thermoluminescence of Tb doped Gd₂O₂S phosphor*, *Mater. Chem. Phys.*, **80** (2003) 719-724.
- [36] X. Luo, W. Cao and Y. Tian, *Characteristic and synthesis mechanism of Gd₂O₂S : Tb phosphors prepared by cold isostatic press pretreatment*, *Optical Materials*, **30** (2007) 351-356.
- [37] E. J. Popovici, L. Muresan, A. H. Simoc, E. Indrea, M. Vasilescu, M. Nazarov and D.Y. Jeon, *Synthesis and characterisation of rare earth oxysulphide phosphors. I. Studies on the preparation of Gd₂O₂S : Tb phosphor by the flux method*, *Optical Materials*, **27** (2004) 559-565.
- [38] Y. Tian, W. Cao, X. Luo and Y. Fu, *Preparation and luminescence property of Gd₂O₂S : Tb X-ray nano-phosphors using the complex precipitation method*, *Journal of Alloys and Compounds*, **433** (2007) 313-317.
- [39] A. A. da Silva, M. A. Cebim and M. R. Davolos, *Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in Gd₂O₂S : Tb³⁺ phosphor*, *Journal of Luminescence*, **128** (2008) 1165-1168.
- [40] E. Niyama, A. C. Alencar, L. D. da Vila, E. B. Stucchi and M. R. Davolos, *Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio*, *Quim. Nova.*, **27** (2004) 183-187.
- [41] A. M. Pires, M. R. Davolos and E. B. Stucchi, *Eu³⁺ as a spectroscopic probe in phosphors based on spherical fine particle gadolinium compounds*, *International Journal of Inorganic Materials*, **3** (2001) 785-790.
- [42] J. Leppert, *Method for producing a scintillator ceramic*, U.S. Patent n°5.296.163 (US0052966163A), (1994).
- [43] M. Nazarov, J. H. Kang, D. Y. Jeon, S. Bukesov and T. Akmaeva, *Synthesis and luminescent performances of some europium activated yttrium oxide based systems*, *Optical Materials*, **27** (2005) 1587-1592.
- [44] J. Thirumalai, R. Chandramohan, S. Valanarasu, T. A. Vijayan, R. M. Somasundaram, T. Mahalingam and S. R. Srikumar, *Shape-selective synthesis and opto-properties of Eu³⁺-doped gadolinium oxysulfide nanostructures*, *J. Mater. Sci.*, **44** (2009) 3889-3899.
- [45] T. Hang, Q. Liu, D. Mao and C. Chang, *Long lasting behavior of Gd₂O₂S : Eu³⁺ phosphor synthesized by hydrothermal routine*, *Materials Chemistry and Physics*, **107** (2008) 142-147.
- [46] G. C. Tyrrell, *Phosphors and scintillators in radiation imaging detectors*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **546** (2005) 180-187.

- [47] C. M. Michail, G. P. Fountos, S. L. David, I. G. Valais, A. E. Toutountzis, N. E. Kalyvas, I. S. Kandarakis and G. S. Panayiotakis, *A comparative investigation of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ powder scintillators for use in x-ray mammography detectors*, Measurement science and technology, **20** (2009) 104008 (9pp).
- [48] S. Tao, Z. H. Gu and A. Nathan, *Fabrication of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}$ based phosphor films coupled with photodetectors for x-ray imaging applications*, Journal of Vacuum Science & Technology A, **20** (2002) 1091-1094.
- [49] M. K. Cho, H. K. Kim, T. Graeve, S. M. Yun, C. H. Lim, H. Cho and J. Kim, *Measurements of X-ray imaging performance of granular phosphors with direct-coupled CMOS sensors*, IEEE Transactions on Nuclear Science, **55** (2008) 1338-1343.
- [50] B. K. Cha, J. Y. Kim, T. J. Kim, C. Sim and G. Cho, *Fabrication and imaging characterization of high sensitive $\text{CsI}(\text{Tl})$ and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Tb})$ scintillator screens for X-ray imaging detectors*, Radiation Measurements, **45** (2010) 742-745.
- [51] <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm>
- [52] <http://www.jawoollam.com>
- [53] R. E. Fischer and B. T.-Galeb, *Optical System Design*, McGraw-Hill Professional, (2000).
- [54] D.N. Sitter, J. S. Goddard and R. K. Ferrell, *Method for the measurement of the modulation transfer function of sampled imaging systems from bar-target patterns*, Appl. Opt., **34** (1995) 747-751.
- [55] M. Pokric and N. M. Allinson, *Testing of gadolinium oxy-sulphide phosphors for use in CCD based X-ray detectors for macromolecular crystallography*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, **477** (2002) 353-359.